

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

**Instituto Universitario Mixto de Tecnología Química
(UPV-CSIC)**



**INSTITUTO DE
TECNOLOGÍA
QUÍMICA**



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



**UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA**

**“ Metales Soportados para Síntesis de Nitronas
y Adsorción de Etileno en corrientes de Aire ”**

TESIS DOCTORAL

Presentada por:

Larisha Yanira Cisneros Reyes

Dirigida por:

Prof. Avelino Corma Canós

Valencia, Septiembre 2017

Dr. AVELINO CORMA CANOS, Profesor de Investigación del Instituto Universitario Mixto de Tecnología Química.

CERTIFICA: Que la presente tesis doctoral, titulada: **“Metales Soportados para Síntesis de Nitronas y Adsorción de Etileno en corrientes de Aire”**, ha sido desarrollada por LARISHA YANIRA CISNEROS REYES, bajo su dirección, en el Instituto Universitario Mixto de Tecnología Química (UPV-CSIC) de la Universidad Politécnica de Valencia.

Dr. Avelino Corma Canós

AGRADECIMIENTOS

Cuando se llega al final de una tesis doctoral, es necesario atraer a la memoria a todas aquellas personas que han colaborado en el logro de este objetivo.

El primer agradecimiento es para el Prof. Avelino Corma, por la oportunidad de desarrollar mi trabajo en el Instituto y por esa actitud de constante esfuerzo y superación, que me ha transmitido durante estos 5 años.

A Pedro Serna, por su inestimable colaboración en el desarrollo de esta tesis y su contribución formativa dentro y fuera del campo laboral. Ya que, a pesar de haber sido poco el tiempo compartido, *ha dejado* una profunda huella y vacío al marcharse.

A los investigadores del Instituto, dispuestos a escuchar y ayudar cuando fue necesario, en especial a los Doctores Marta Feliz, Abde, Ximo Martínez, Manolo Moliner, Fei Gao, José Manuel López Nieto, Vicente Fornés y Patricia Concepción.

Muy especial es también el agradecimiento a los amigos que han aparecido junto con la Tesis, con los que se ha compartido tantas alegrías y frustraciones, especialmente a Judit, Guillermo, Alberto, Pilar, David, Ceci, Vicky, Lina, Faber, Yari, Naima, Miguel, Nuria, Miriam Brisset y a la joven generación de coleguitas fotoquímicos.

Y finalmente, mi más profundo agradecimiento a mi madre, porque su entereza en los momentos más difíciles y su capacidad de sacrificio han sido un constante ejemplo de superación.

**Sometimes you have to get knocked down lower than
you ever been, to stand up taller than you ever were.**

Nick Vujicic.

RESÚMEN

La presente tesis doctoral tiene como principal objetivo el estudio de catalizadores metálicos heterogéneos para la obtención de productos de química fina y la eliminación de trazas de etileno por adsorción con aplicaciones hortícolas.

Gracias a la aplicación simultánea de técnicas de diseño racional de los catalizadores y a técnicas de caracterización fundamental de los materiales, ha sido posible el desarrollo de nuevos catalizadores activos y selectivos en procesos de interés industrial.

Con este fin, se han desarrollado catalizadores metálicos heterogéneos con propiedades exclusivas para hidrogenar quimioselectivamente grupos nitro en presencia de otros grupos funcionales reducibles.

El estudio de catalizadores monometálicos y bimetálicos de Pt, Au soportados para reacciones de acoplamiento reductivo de nitrocompuestos, aldehídos e H_2 ha permitido evaluar la influencia de las principales variables de síntesis de los materiales sobre su comportamiento catalítico, incluyendo el efecto del tipo de soporte utilizado, el disolvente empleado, la introducción de diferentes promotores metálicos y la intensidad del tratamiento térmico realizado. El procedimiento propuesto ofrece una alternativa eficiente y sostenible para la producción industrial de nitronas, iminas y/o aminas secundarias

mediante el uso de catalizadores metálicos heterogéneos que no requieren el uso de aditivos tóxicos.

Por otra parte, se ha mostrado que plata soportada sobre zeolitas es capaz de adsorber elevadas cantidades de etileno en concentraciones de 10 ppm en aire. Así, se ha estudiado la influencia de la estructura zeolítica empleada en la concentración de especies activas para la adsorción de etileno, en adsorbentes Ag-zeolita. Con el fin de optimizar su comportamiento en procesos de adsorción de trazas de etileno con aplicaciones hortícolas se ha estudiado la influencia de moléculas, como H_2O y/o CO_2 , en la competencia por los sitios activos en la adsorción de etileno.

RESUM

Aquesta tesi doctoral té com a principal objectiu l'estudi de catalitzadors metàl·lics heterogenis per a l'obtenció de productes de química fina i l'eliminació de traces d'etilè per adsorció amb aplicacions hortícoles.

Gràcies a l'aplicació simultània de tècniques de disseny racional dels catalitzadors i a tècniques de caracterització fonamental dels materials, ha sigut possible el desenvolupament de nous catalitzadors actius i selectius en processos d'interès industrial.

S'hi han desenvolupat catalitzadors metàl·lics heterogenis amb propietats exclusives per a hidrogenar quimiosselectivament grups *nitro*- en presència d'altres grups funcionals reduïbles.

L'estudi de catalitzadors monometàl·lics i bimetàl·lics de Pt, Au, suportats per a reaccions d'acoblament reductiu de nitrocompostos, aldehids i H_2 , ha permès avaluar la influència de les principals variables de síntesi dels materials sobre el seu comportament catalític, inclòs l'efecte del tipus de suport utilitzat, el dissolvent emprat, la introducció de diferents promotors metàl·lics i la intensitat del tractament tèrmic. El procediment proposat ofereix una alternativa eficient i sostenible per a la producció industrial de nitrones, imines i/o amines secundàries mitjançant l'ús de catalitzadors metàl·lics heterogenis amb propietats exclusives per a hidrogenar quimiosselectivament grups *nitro*- en presència d'altres grups funcionals reduïbles.

D'altra banda, s'hi ha mostrat que la plata sobre zeolites és capaç d'adsorbir elevades quantitats d'etilè en concentracions de 10 ppm en aire. Així, s'ha estudiat la influència de l'estructura zeolítica emprada en la concentració d'espècies actives per a l'adsorció d'etilè, en adsorbents Ag-zeolita. Amb l'objectiu d'optimitzar-ne el comportament en processos d'adsorció de traces d'etilè amb aplicacions horticulturals, s'ha estudiat la influència de molècules, com ara H_2O i/o CO_2 , en la competència pels llocs actius en l'adsorció d'etilè.

ABSTRACT

The main objective of this project is the study of heterogeneous metallic catalysts for the production of fine chemicals and elimination of ultra low concentration of ethylene with horticultural applications.

Development of new active and selective catalysts in industrial processes has been possible due to a simultaneous application of rational design catalysts and characterization techniques of materials.

With this purpose, heterogeneous metallic catalysts with properties to reduce selectively nitro groups when other sensitive functions are present have been developed.

Monometallic and bimetallic Pt and Au catalysts were studied in reductive coupling reactions with nitrocompounds, aldehydes and H_2 which have allowed to evaluate variables as support effect, solvent, metal promoter and intensity of heat treatment on their catalytic behavior. The proposed procedure offers an efficient and sustainable alternative for the production of nitro compounds, imines or secondary amines through a metal heterogeneous catalysts that does not require the use of soluble, often toxic, additives.

On the other hand, it has been shown that silver supported on zeolite is able to adsorb high amounts of ethylene in ultra low concentrations in air (10 ppm). Taking this into account, the influence of concentration of active species according with framework used was investigated.

The influence of molecules, such as H_2O or CO_2 , in competition for the active sites on the adsorption of ethylene was studied in order to optimize their behavior in processes of adsorption of trace amounts of ethylene with horticultural applications.

Abreviaturas y símbolos

AE	Análisis Elemental (AE)
AEI	Zeolita con estructura tipo AEI
BET	Cálculo de la superficie específica utilizando el modelo Brunauer- Emmet-Teller
CHA	Estructura tipo chabazita
CG	Cromatografía de gases
CG-MS	Cromatografía de gases-masas
DRX	Difracción de Rayos X
DTA/TGA	Análisis Termogravimétrico
EDS	Scanning-transmision
EPA	Agencia de Protección Ambiental
FAU	Estructura tipo faujasita
H₂-TPR	Reducción a Temperatura Programada
HRTEM	Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución
ICP-AES	Inductively Coupled Plasma, Análisis químico por espectroscopia de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente
IR de CO	Espectroscopía Infrarojo de adsorción de CO
LTA	Zeolita con estructura tipo A
MOF	Metal-Organic Framework, compuestos de coordinación obtenidos por la combinación de centros metálicos y ligandos orgánicos, formando una red tridimensional con porosidad permanente.
MOR	Estructura tipo mordenita
ppm	Partes por millón
RMN-¹³C	Resonancia magnética nuclear de carbón
RMN-¹H	Resonancia magnética nuclear de protón

Si/Al	Moles de Silicio entre moles de Aluminio
SMSI	<i>Strong Metal Support Interaction</i> , efecto de interacción fuerte metal-soporte
TiO_x	Subóxidos de titanio
TO₄	Compuestos por tetraedros TO ₄ (T=Si, Al)
TPD	Desorción a temperatura programada de C ₂ H ₄
u. a.	Unidades arbitrarias
UV-vis	Espectroscopía de Reflectancia Difusa Ultravioleta-Visible
XPS	Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X
δ(ppm)	desplazamiento químico (expresado en partes por millón)

Índice

Índice

Capítulo 1. Introducción 1

1.1. Química Sostenible.....	3
1.2. Catálisis Heterógena: Estrategia para Mejorar la Sostenibilidad de Procesos	7
1.3. Catalizadores sólidos metálicos: Variables Estructurales de Diseño.....	9
1.4. Empleo de Reacciones tipo Cascada para la Reducción Selectiva de compuestos Nitro.....	13
1.5. Empleo de Materiales Zeolíticos en la Eliminación de Etileno. 18	
1.5.1. Estructura y Clasificación de las Zeolitas.....	18
1.5.2. Síntesis Hidrotermal de Zeolitas	22
1.5.3. Propiedades de las Zeolitas.....	23
Bibliografía	29

Capítulo 2. Objetivos 35

Capítulo 3. Reacciones de Hidrogenación Selectiva de Grupos

Nitroaromáticos..... 39

3.1 Introducción a los Procesos de Hidrogenación de Nitroaromáticos	41
3.2 Procesos en Cascada Basados en Hidrogenaciones Selectivas de Grupos Nitro.....	45
3.3 Catalizadores Metálicos Soportados para Procesos de Hidrogenación de Grupos Nitroaromáticos, Aldehídos e H ₂	51
3.3.1 Catalizadores Comerciales de Pt y Pd soportados	51
3.3.2 Nanopartículas de Au soportadas sobre TiO ₂	55
3.3.3 Nanopartículas de Pt soportadas con Estructura Controlada.....	58

Índice

3.3.3.1	Nanopartículas de Pt soportadas en TiO_2	58
3.3.3.2	Nanopartículas de Pt soportadas en Al_2O_3	65
3.3.3.3	Nanopartículas de Pt soportadas en Carbón.....	72
3.3.3.4	Análisis de las curvas Conversión – Selectividad para el catalizador de Pt/C.....	77
3.3.3.5	Estudios de Regenerabilidad del Catalizador Pt/C.....	81
3.4	Acoplamiento Reductivo de varios Nitro compuestos y Aldehídos con el Catalizador de Pt/C.....	83
3.5	Diseño de Nuevos Catalizadores Selectivos Basados en Pd y Ru	85
3.6	Conclusiones.....	87
	Bibliografía	91

Capítulo 4. Reacciones de Hidrogenación Selectiva de Grupos

Nitroalcanos..... 99

4.1.	Procesos y Catalizadores Investigados en la Presente Tesis..	101
4.2.	Acoplamiento de Nitrociclohexano, 5-metil furfural e H_2	104
4.3.	Acoplamiento de Nitrobutano, 5-metil furfural e H_2	109
4.3.1.	Efecto del disolvente en el Acoplamiento Reductivo de Nitrobutano, 5-metil furfural e H_2	111
4.4.	Acoplamiento Reductivo de diferentes Nitroalifáticos con el Catalizador de Au/TiO_2	118
4.5.	Acoplamiento de Nitroalifáticos, Aldehídos lineales e H_2	120
4.5.1.	Acoplamiento de Nitrobutano, Valeraldehído e H_2 con el Catalizador de Au/TiO_2	122
4.5.2.	Acoplamiento de Nitrobutano, Valeraldehído e H_2 con el Catalizador de Pt/C.....	126
4.6.	Estudios de Regenerabilidad del Au/TiO_2	129

Índice

4.7. Reactividad de Dobles enlaces y Grupos Nitro sobre Catalizadores Metálicos de Pt/C y Au/TiO ₂	131
4.8. Conclusiones.....	134
Bibliografía	140

Capítulo 5. Eliminación de Trazas de Etileno a baja temperatura..... 141

5. Etileno.....	143
5.2. Enfoques para la Eliminación de Etileno	145
5.3. Adsorción y Antecedentes del empleo de Zeolitas como Adsorbedores de Etileno.....	147
5.4. Estructuras Zeolíticas empleadas en la Eliminación de trazas de Etileno.....	150
5.4.1. Análisis Estructural de las Especies Metálicas formadas	152
5.4.2. Isotermas de Adsorción de C ₂ H ₄	156
5.4.3. Capacidades de Adsorción de trazas de C ₂ H ₄	165
5.4.4. Influencia de la Distribución y Tamaños de Partículas de las Nanopartículas de Ag	172
5.4.5. Determinación del Estado de Oxidación de las Nanopartículas de Ag formadas.....	176
5.4.6. Experimentos de Regenerabilidad	186
5.4.7. Efecto de la Cantidad de Ag en la Actividad Específica del adsorbedor de Ag-SSZ13	187
5.4.8. Influencia de CO ₂ y H ₂ O sobre las Capacidades de Adsorción.....	191
5.4.9. Ejemplo de aplicación práctica.....	196
5.5. Conclusiones.....	197
Bibliografía	197

Capítulo 6. Procedimiento Experimental y Caracterización 207

6.1	Reactivos Utilizados.....	209
6.2	Preparación de Nanopartículas Metálicas Soportadas	209
6.2.1	Catalizadores Comerciales utilizados	209
6.2.2	Síntesis de catalizadores de Pt soportado	209
6.2.3	Síntesis de catalizadores de Ru soportado.....	210
6.2.4	Síntesis de catalizadores de Pd soporta do.....	211
6.2.5	Síntesis de catalizadores de Au/TiO ₂	211
6.2.6	Síntesis de catalizadores de Pt-Au/TiO ₂ y Pd-Au/TiO ₂	212
6.3	Zeolitas comerciales empleadas.....	212
6.4	Síntesis de Zeolitas	212
6.4.1	Zeolita SSZ-13	212
6.4.2	Zeolita ITQ-29.....	213
6.4.3	Zeolita SSZ-39	214
6.5	Síntesis de Zeolitas Intercambiadas con Ag	216
6.6	Análisis de Reactividad	216
6.6.1	Acoplamiento de grupos Nitro, Aldehídos e H ₂	216
6.6.2	Experimentos de escalabilidad.....	217
6.6.3	Experimentos de regenerabilidad.....	217
6.6.4	Análisis de Adsorción de trazas de Etileno a baja Temperatura.....	218
6.7	Técnicas de caracterización.....	220
6.7.1	Análisis Elemental (AE).....	220
6.7.2	Análisis Termogravimétrico (DTA/TGA)	220
6.7.3	Espectroscopía de Reflectancia Difusa Ultravioleta-Visible (UV-Vis) 220	
6.7.4	Análisis Químico por Espectroscopia de Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente, (ICP-AES).....	221

Índice

6.7.5	Análisis Químico por Fluorescencia de Rayos X por Energía Dispersiva (EDXRF)	221
6.7.6	Análisis Textural: Adsorciones de Nitrógeno y Argón	222
6.7.7	Espectroscopía Infrarojo de Adsorción de CO (IR)	223
6.7.8	Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	223
6.7.9	Microscopía de Transmisión Electrónica de Alta Resolución (HRTEM/STEM).....	224
6.7.10	Difracción de Rayos X (DRX).....	225
6.7.11	Reducción con H ₂ a Temperatura Programada (TPR).....	225
6.7.12	Desorción de C ₂ H ₄ a Temperatura Programada (TPD)....	226
6.7.13	Cromatografía de gases (GC).....	226
6.7.14	Cromatografía de Gases Acoplada a Espectrometría de Masas (GC-MS)	228
6.7.15	Espectrometría de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) 228	
6.7.16	Obtención de Isotermas de adsorción	228
6.8	Purificación y Caracterización de Nitronas.....	230
	Bibliografía	237
Capítulo 7. Conclusiones Generales.....		239

Capítulo 1. Introducción

1.1. Química Sostenible

Actualmente la mayoría de los procesos químicos industriales están basados en el uso de recursos naturales no renovables como el petróleo y el gas natural. El desafío para la industria química radica en concebir nuevas rutas sintéticas que usen materias primas alternativas a las petroquímicas, aumenten la selectividad de los procesos, empleen condiciones y solventes que minimicen el consumo de energía, y generen sustancias menos tóxicas e inherentemente más seguras. Así pues, un proceso sostenible debe ir más allá de criterios meramente económicos y debe tomar en consideración aspectos ambientales, de salud y seguridad (Ver Fig. 1.1)

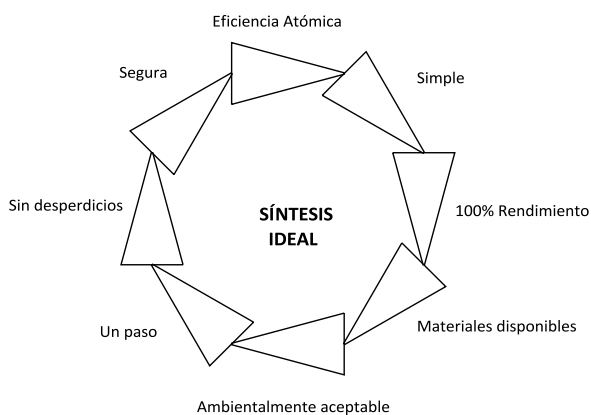


Figura 1.1. Síntesis Ideal.

En este contexto surge la “Química Sostenible” (Green Chemistry), un término acuñado por Paul Anastas, científico de la Agencia de Protección Ambiental (EPA) de los Estados Unidos; en el que se enmarcan una serie de procedimientos y protocolos que impulsan la búsqueda de nuevos caminos sintéticos más eficientes y limpios, en concordancia con un ahorro energético y el respeto a la Naturaleza.[1-3] Los 12 principios en los que se basa la Química Sostenible definidos por Paul Anastas y John Warner son los siguientes: [4]

1. Prevención: Es preferible evitar la producción de un residuo que tratar de eliminarlo una vez que se haya formado.

2. Economía atómica: Los métodos de síntesis deberán diseñarse de manera que incorporen al máximo, en el producto final, todos los átomos presentes en los reactivos.

3. Uso de metodologías que generen productos con toxicidad reducida: Siempre que sea posible, los métodos de síntesis deberán diseñarse para utilizar y generar sustancias que tengan nula o poca toxicidad, tanto para el hombre como para el medio ambiente.

4. Generar productos eficaces pero no tóxicos: Los productos químicos deberán ser diseñados de manera que mantengan la eficacia a la vez que reduzcan su toxicidad.

5. Reducir el uso de sustancias auxiliares: Se evitará, en lo posible, el uso de sustancias que no sean imprescindibles (disolventes) y en el caso de que se utilicen que sean lo más inocuos posible.

6. Disminuir el consumo energético: Los requerimientos energéticos serán catalogados por su impacto medioambiental y económico, reduciéndose todo lo posible. Se intentará llevar a cabo los métodos de síntesis a temperatura y presión ambiente.

7. Utilización de materias primas renovables: La materia prima ha de ser preferiblemente renovable, en lugar de agotable, siempre que sea técnica y económicamente viable.

8. Evitar la derivatización innecesaria: Se evitará, en lo posible, la formación de derivados (grupos de bloqueo, de protección/desprotección, modificación temporal de procesos físicos/químicos).

9. Empleo de métodos catalíticos: Se emplearán catalizadores eficientes, selectivos y reutilizables en la medida de lo posible, en lugar de reactivos estequiométricos.

10. Generar productos biodegradables: Los productos químicos se diseñarán de tal manera que al finalizar su función no persistan en el medio ambiente, sino que se transformen en productos de degradación inocuos.

11. Desarrollar metodologías analíticas para la monitorización

en tiempo real: Las metodologías analíticas serán desarrolladas para permitir una monitorización y control en tiempo real del proceso, previo a la formación de sustancias peligrosas.

12. Minimizar el potencial de accidentes químicos: Se elegirán las sustancias empleadas en los procesos químicos de forma que se minimice el riesgo de accidentes químicos, incluidas las emanaciones, explosiones e incendios.

Son variadas las tecnologías que pueden emplearse para que, siguiendo los principios de la Química Sostenible, se logre una aproximación a la síntesis ideal. Entre ellas, cabe destacar la catálisis, la intensificación de procesos, las fuentes de energía alternativas y el uso de fluidos supercríticos. Particularmente relevante es la catálisis, pues, como dice Ronald Breslow, “Ningún área de estudio impregna tanto la química moderna como el de la catálisis”. [5]

Por esta razón, en el presente proyecto se empleó la catálisis, específicamente la catálisis heterogénea, como una estrategia para mejorar la sostenibilidad de los procesos.

1.2. Catálisis Heterógena: Estrategia para Mejorar la Sostenibilidad de Procesos

El aporte de la catálisis a la Química Sostenible no se limita al noveno principio, que la enuncia directamente, sino que contribuye a la prevención de la generación de desechos, mejora la economía atómica, posibilita el empleo de sustancias que tengan nula o baja toxicidad y aumenta la eficiencia energética.

A través del uso de sistemas catalíticos, los objetivos duales de obtener beneficios ambientales y económicos simultáneamente se están realizando en aplicaciones que van desde la síntesis química fina a menor escala hasta los procesos petroquímicos destinados a obtener productos de base.

Adicionalmente, la catálisis heterogénea, ofrece la ventaja de una mayor facilidad para la separación del catalizador y los productos, disminuyendo el número de etapas adicionales de separación, etapas que aumentan tanto el consumo energético como de disolventes o auxiliares. Los catalizadores, en tanto reducen la demanda energética del proceso y dirigen la transformación hacia el producto deseado sin constituir en sí mismos un residuo, ayudan a satisfacer gran parte de los requisitos de la química sostenible descritos en el apartado 1.1. También se puede lograr la sustitución de

catalizadores peligrosos actualmente en uso por otros ambientalmente favorables, como las zeolitas.[6]

Por todo esto, el empleo de la catálisis para alcanzar los objetivos de la química sostenible, ha tenido considerable éxito,[1, 2, 4, 6] en la obtención simultánea de beneficios ambientales y económicos en múltiples aplicaciones.

Sin embargo, la promesa y el potencial de la catálisis son aún mayores que sus éxitos. Los futuros desarrollos en catálisis impulsarán la búsqueda de la química sostenible. El diseño de catalizadores que activan en condiciones cada vez más suaves reactivos de partida de otro modo inertes, como el N_2 y CO_2 , y que aumentan las velocidades de reacción reduciendo la dependencia actual de reactivos y reactivos tóxicos, están en clara progresión. El movimiento continuado hacia procesos realmente catalíticos y altamente selectivos mejorará la economía atómica de los procesos industriales. Por supuesto, los catalizadores seguirán ofreciendo mejoras aún mayores en eficiencia, selectividad, reducción de energía y mejora de velocidad.[6] En este contexto, podemos concluir que la catálisis es claramente uno de los pilares fundamentales de la química sostenible y continuará siendo uno de los principales vehículos para la mejora de la industria química hacia un futuro de sostenibilidad.

Dentro del marco descrito anteriormente, el presente proyecto pretende incidir en la minimización de la producción de residuos y reducir los costes energéticos asociados a procesos de adsorción y catálisis dentro del campo de la química fina, mediante el diseño de nuevos adsorbedores o catalizadores sólidos, respectivamente.

A continuación se introducen algunos conceptos clave para el desarrollo del proyecto.

1.3. Catalizadores sólidos metálicos: Variables Estructurales de Diseño

Entre los tipos de centros más comúnmente utilizados en catálisis, los metales de transición representan una subclase importante capaz de llevar a cabo una gran diversidad de transformaciones. Los catalizadores metálicos soportados constituyen, junto con los sólidos ácidos, el bloque de materiales más importante en catálisis heterogénea.

Los catalizadores metálicos soportados constan de dos elementos principales: una fase activa de naturaleza metálica y una matriz sólida, el soporte, sobre el que se dispersa la fase metálica.

La mayoría de los metales tienden a estabilizarse sobre el soporte en forma de pequeñas nanopartículas distribuidas a lo largo de su superficie. El comportamiento catalítico del sólido resultante depende, principalmente, del metal empleado, la estructura de los centros activos (tamaño y geometría de las nanopartículas), de la naturaleza del soporte y de la posible presencia de algún aditivo o modificador superficial.

Entre los soportes más comúnmente empleados destacan los óxidos de aluminio, sílice, magnesio, titanio o zirconio; aluminosilicatos, como las zeolitas, o los carbones activos. En general, se prefieren soportes con altas superficies específicas, que faciliten una mayor dispersión y estabilidad de la fase activa, gran estabilidad mecánica y térmica, y una adecuada reactividad.

La elección del soporte es muy importante, no sólo por ejercer de medio físico sobre el que se dispersa la fase activa, sino también por los fenómenos de transferencia electrónica que se llevan a cabo entre estos dos elementos; los cuales determinan la fuerza de los enlaces metal/soporte, la formación de nuevas fases en la zona de contacto (interfaz) y/o cambios en la densidad electrónica local de una y otra especie. El efecto de estas variables sobre la actividad y selectividad observadas depende, además, del tipo de transformación química considerada. Adicionalmente, las propiedades

texturales del soporte y su capacidad para conformar catalizadores con las propiedades requeridas de resistencia mecánica son claves.

En efecto, es importante tener en cuenta que las especies directamente responsables de la actividad catalítica son aquellas accesibles a los reactivos para interaccionar. En general, a mayor dispersión de la fase activa, mayor número de centros disponibles para catálisis. La dispersión y geometría de las nanopartículas no sólo determina el número de centros activos disponibles, sino también las características de cada uno de ellos para actuar como catalizador (por ejemplo, su actividad y selectividad). Por este motivo, maximizar el número de centros totales expuestos no siempre implica un incremento de la velocidad de reacción observada. Así, se distingue entre las reacciones sensibles a la estructura, cuya velocidad de reacción por unidad de superficie metálica se modifica al variar el tamaño y forma de las nanopartículas; y las reacciones insensibles a la estructura, cuya velocidad de reacción por unidad de superficie metálica es constante al variar el tamaño de cristal del metal. El diseño óptimo de un catalizador implica el desarrollo simultáneo de nuevos procedimientos de preparación de materiales con propiedades catalíticas exclusivas y la implementación de técnicas de caracterización más eficaces que permitan elucidar sin ambigüedad el efecto

de las distintas variables investigadas (soporte, tamaño, geometría, etc.).

Con el objeto de dar un primer paso hacia el entendimiento a nivel fundamental de estos materiales sólidos metálicos, en el presente proyecto se investiga su aplicación en procesos de química fina (Capítulos 3 y 4) y como adsorbedores de trazas de etileno en corrientes de aire a baja temperatura (Capítulo 5).

En los capítulos 3 y 4 se investiga el diseño de catalizadores sólidos quimiosselectivos basados en Pt, Au y sus mezclas, que permitan el empleo de reacciones tipo cascada (ver apartado 1.4) de nitrocompuestos, aldehídos e H_2 , como una manera eficiente para producir nitronas, iminas y/o aminas secundarias. En caso de tener éxito en las investigaciones, se evitarían problemas asociados al almacenamiento de hidroxilamina, compuesto tóxico y explosivo, se reduciría la cantidad de disolvente empleado y el número de pasos del proceso.

En el capítulo 5 se investiga la búsqueda de adsorbentes metálicos basados en Ag capaces de llevar a cabo la adsorción selectiva de impurezas etileno, a niveles de ppm mediante interacciones de tipo π . Mediante la eliminación selectiva de etileno, se podrían evitar pérdidas considerables en cultivos

perecederos durante el almacenamiento de la misma en cámaras de refrigeración o durante transporte.[7]

1.4. Empleo de Reacciones tipo Cascada para la Reducción Selectiva de compuestos Nitro

Las reacciones en cascada constituyen estrategias sintéticas muy eficientes para la preparación de estructuras moleculares complejas a partir de moléculas más simples y con un número mínimo de pasos experimentales. En este tipo de reacciones, varias transformaciones químicas ocurren de forma secuencial en una misma operación, con formación y ruptura de varios enlaces de manera consecutiva. Las reacciones en cascada, no sólo son estrategias elegantes de síntesis, sino que son sistemas ecoeficientes, que contribuyen a un ahorro significativo de recursos y energía, con el resultado final de un menor gasto económico. [8]

Como resultado, la cantidad total de disolventes y eluyentes requerida para la obtención de un determinado producto se reduce considerablemente en comparación con los procesos por etapas, en los que hay que aislar y purificar intermedios de síntesis en cada paso de reacción.

En este tipo de reacciones es deseable que las etapas individuales tengan velocidades de reacción equiparables, ya que así se reduce la posibilidad de un enriquecimiento en intermedios de reacción que den lugar a transformaciones paralelas indeseables.

La utilidad de estas reacciones viene determinada por tres factores:

- 1) La economía en la formación de enlaces, que es una función del número de enlaces que pueden llegar a formarse en una única secuencia
- 2) La economía estructural, que se refleja en el aumento de la complejidad estructural que experimenta una molécula al finalizar esta transformación
- 3) La posibilidad o idoneidad para una aplicación general.

Hay procesos en cascada en los cuales se requiere, una adecuada combinación entre los sitios ácidos del catalizador y los sitios activos para la reducción (u oxidación). Para lograrlo es necesario preparar catalizadores que combinen ambas funciones (ácido-metal) en el mismo catalizador. Estos catalizadores bifuncionales ácido-metal, se basan principalmente en metales de transición (Pd, Pt, Ni, Cu) que actúan como funciones hidrogenantes, soportados sobre óxidos metálicos, u óxidos mixtos los cuales poseen propiedades

ácido-base $M^{+n}O^{2-}$. Estos soportes poseen fuertes sitios básicos de Lewis asociados a los aniones O^{2-} capaces de realizar la condensación aldólica, junto con sitios ácidos débiles asociados a los cationes M^{+n} . [9]

Un ejemplo representativo de reacciones en cascada es la síntesis de 1,5 benzodiazepinas a partir de un acoplamiento entre el nitroaromático y la acetona. [10] En un primer paso, el compuesto nitroaromático debe ser hidrogenado su correspondiente amina, por lo que se requiere una hidrogenación quimioselectiva del 1,2 dinitrobenzenceno (en presencia de la cetona) en los sitios metálicos, mientras en el siguiente paso la ciclocondensación entre el 1,2 diaminobenceno formado y la cetona se lleva a cabo en los sitios ácidos del catalizador (ver Figura 1.1).

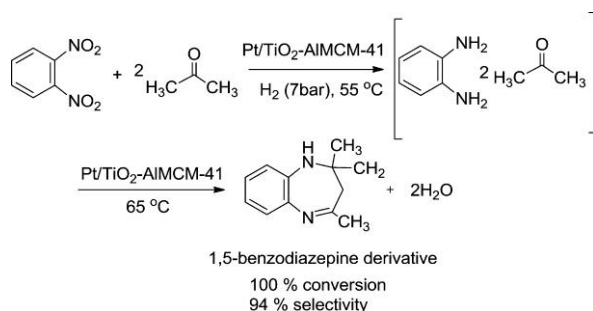


Figura 1.1. Proceso en cascada para la síntesis de benzodiazepinas a partir de nitroaromáticos. Tomada de la referencia [10].

En este proceso, hay dos consideraciones importantes: la hidrogenación quimioselectiva del nitrocompuesto en presencia del grupo carbonilo, y prevenir la hidrogenación del grupo C=N en el producto, 1,5 benzodiazepina. Para conseguir buenos rendimientos para este proceso, se requiere la optimización de las dos funciones catalíticas (la ácida y la hidrogenación). Para ello se eligió un catalizador de Pt decorado con TiO_x , el cual podría ser capaz de hidrogenar quimioselectivamente el grupo nitro a condiciones de reacción moderadas, mientras la acidez del soporte, TiO_2 , pudiera promover el paso de ciclocondensación. Sin embargo, en este caso, la débil acidez del TiO_2 , hace que la cicloadición sea lenta y se requieran tiempos de reacción altos. Por lo que la función ácida se optimizó a través del uso de aluminosilicatos como catalizadores ácidos. Entre ellos, el aluminosilicato mesoporoso MCM-41 con relación Si/Al=14 mostró la mejor actividad y selectividad para formar la correspondiente 1,5 benzodiazepina.

En muchas ocasiones, es difícil satisfacer todos los principios de la Química Sostenible. Un claro ejemplo de ello es la reducción selectiva de compuestos nitro cuando hay otros grupos funcionales presentes que también pueden ser susceptibles de ser reducidos (por ejemplo, C=C, C=O, C=N etc.). Con tal de conseguir selectividades altas hacia aminas

(que mantengan la segunda funcionalidad intacta), estos procesos se llevan a cabo frecuentemente con métodos que generan una gran cantidad de residuos, en ocasiones tóxicos (para más detalles, ver apartado 3.1.). Como alternativa a esta problemática, en los capítulos 3 y 4 del presente proyecto, se plantea como estrategia el empleo de reacciones en cascada mediante un cuidadoso diseño de catalizadores sólidos quimiosselectivos, que no supongan un detrimento para el medio ambiente.

El resultado de las reacciones en cascada depende en gran medida de las condiciones de reacción empleadas, tales como el disolvente, temperatura, presión, catalizador, concentración y naturaleza de los reactivos, etc., por lo que el descubrimiento y optimización de nuevas reacciones en cascada sigue siendo un reto para los grupos de investigación, académicos e industriales.

1.5. Empleo de Materiales Zeolíticos en la Eliminación de Etileno

1.5.1. Estructura y Clasificación de las Zeolitas

Según la definición más tradicional, las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos microporosos compuestos por tetraedros TO_4 ($T=Si, Al$) que comparten átomos de oxígeno conectando tetraedros adyacentes, formando una estructura que encierra cavidades ocupadas por iones y moléculas de agua, ambos con una considerable libertad de movimiento. Para una estructura completamente silíceas, la combinación de unidades TO_4 produce un sólido sin carga, cuya composición en estado anhidro es SiO_2 . Con la sustitución de un átomo de silicio (Si^{4+}) por uno de aluminio (Al^{3+}) se genera un defecto de carga en la red y se requiere la presencia de cationes extra red (orgánicos o inorgánicos) para mantener la electroneutralidad de la estructura. Una representación de esta característica se muestra en la Figura 1.2. Las zeolitas en forma aluminosilicato están formadas por tetraedros de SiO_4 y AlO_4 conectados a través de los oxígenos que se encuentran en los vértices. Sin embargo, mientras que existen uniones $Si-O-Si$, no se observan uniones $Al-O-Al$, es decir, los aluminos deben estar unidos necesariamente a átomos de silicio a través de oxígenos puente. Esta restricción en la estructura de zeolitas se conoce

como regla de Lowenstein,[11] la cual implica que un mismo oxígeno no puede soportar dos cargas negativas.

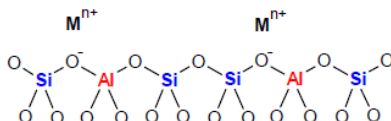


Figura 1.2. Estructura básica de una zeolita en forma aluminosilicato

Los diferentes modos en los que se produce la conexión de los tetraedros (TO_4) conducen a la obtención de las diferentes estructuras zeolíticas.

La composición química de las zeolitas responde a la fórmula general:

$$M_{n/m}^{m+} [Si_{1-n}Al_nO_2] \times H_2O$$

donde, M es generalmente un catión alcalino o alcalinotérreo, normalmente Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Ba^{2+} , que se encuentran compensando la carga negativa generada por la sustitución isomórfica de átomos trivalentes como Al^{3+} , B^{3+} o Ga^{3+} en la red cristalina. El $Si_{1-n}Al_nO_2$ es la red estructural y H_2O , el agua adsorbida.

Típicamente, los cationes extra-red o de compensación de carga pueden ser alcalinos, alcalinotérreos, cationes de metales de transición, un ion amonio o un catión alquilamonio. La síntesis de zeolitas se lleva también a cabo en presencia de moléculas orgánicas, catiónicas con iones amonio cuaternarios o iones fosfonio, sulfonio o fosfaceno, que intervienen como agente director de la estructura que actúa compensando cargas y llenando los poros y cavidades de la zeolita que está cristalizando.[12] En tal caso, se hace necesaria la calcinación de la zeolita para la eliminación del agente director de estructura y conseguir así liberar el espacio poroso.

El agua estructural o adsorbida, puede ser eliminada del sólido de forma reversible mediante la aplicación de calor, sin modificar, en general, la estructura. La cantidad relativa de aluminio se expresa mediante la relación Si/Al. Del contenido en aluminio dependen muchas de las propiedades de las zeolitas, tales como su intercambio iónico, polaridad y propiedades ácidas. La relación Si/Al puede variar en un amplio intervalo, con valores desde 1 hasta ∞ para una estructura completamente silícea.

Estos materiales microporosos pueden clasificarse de varias formas, por ejemplo, en función del tamaño de poro o según la direccionalidad de los canales microporosos.[13] Teniendo en cuenta el número de tetraedros que forman la

apertura de los poros, pueden diferenciarse zeolitas de poro pequeño, con poros formados por anillos de 8 miembros; mediano, con poros formados por anillos de 10 miembros; grande, con poros formados por anillos de 12 miembros o extra-grande con más de 12 miembros (ver Tabla 1.1). El diámetro de poro es una propiedad muy importante para el proceso de adsorción, puesto que determina el tamaño máximo de las moléculas que pueden difundir a través de los mismos. El tamaño de poro en cada zeolita está determinado por la estructura cristalina, así como por la naturaleza y cantidad de cationes de compensación de carga. Las zeolitas conocidas tienen un tamaño de poro comprendido entre 3 y 13 Å.[14]

Tabla 1.1. Clasificación de las zeolitas en función de su tamaño de poro

Zeolita	Tetraedros que forman el anillo	Diámetro de poro (Å)	Ejemplo de zeolita
Poro pequeño	8	3.5-5	SSZ-13 (CHA) Zeolita A (LTA)
Poro mediano	10	4-6	ZSM5 (MFI)
Poro grande	12	5.5-7.5	Zeolita Y (FAU), Zeolita Beta (BEA)
Poro extra grande	>14	>7.5	ITQ-54 (IFU), ITQ-40 (IRY)

Otra forma de clasificar las zeolitas es en función de la dimensionalidad de su sistema de canales. En este sentido, se hablaría de zeolitas con sistema de poros uni, bi o tridimensional. Las dimensiones y topología de los canales van a condicionar en gran medida la difusión de los reactivos y productos a través de los poros de los materiales y por tanto, sus aplicaciones en procesos de adsorción, separación de productos y catálisis.

1.5.2. Síntesis Hidrotermal de Zeolitas

La síntesis de zeolitas como se conoce en la actualidad, se originó a partir del trabajo realizado por Richard Barrer y Robert Milton en los años 40. [15-17] En general, una síntesis hidrotermal típica de zeolitas sigue el siguiente procedimiento:[17]

- 1.- Gel de síntesis: mezcla de los reactivos que contienen los elementos que posteriormente formarán parte de la estructura de la zeolita (Si, Al, B, Ge, etc.) con una fuente de cationes, generalmente en medio básico.
- 2.- El gel se homogeniza mediante agitación y calentamiento a temperaturas en el rango de 100-200°C en el interior de autoclaves cerrados a la presión autógena del sistema.

3.- Formación de la fase amorfa secundaria, que a pesar de no ser cristalina, muestra un orden a corto alcance.[18] Esta transformación está íntimamente ligada al proceso de nucleación de la zeolita.

4.- Después de un periodo de inducción, se comienzan a formar los núcleos de los cristales de zeolita.

5.- Crecimiento de los núcleos para formar los cristales de zeolita que serán recuperados mediante filtración, lavado y secado.

1.5.3. Propiedades de las Zeolitas

Las zeolitas presentan propiedades que las hacen muy interesantes para su aplicación en diferentes procesos industriales debido a que son materiales que forman redes cristalinas tridimensionales con diámetro de poro cercano al diámetro cinético de muchas moléculas, y que presentan un exceso de carga negativa, debido a la sustitución de átomos de Si^{4+} por átomos trivalentes (principalmente B^{3+} y Al^{3+}). Entre las propiedades más relevantes de las zeolitas se encuentran las siguientes:

Capacidad de intercambio iónico

La presencia de elementos trivalentes, principalmente Al^{3+} , en la estructura de la zeolita genera cargas negativas en la red, que son compensadas por cationes extra-red situados en los canales y cavidades de la zeolita. Estos cationes son móviles y fácilmente intercambiables por otros sin modificar la estructura zeolítica de manera significativa, lo que hace que las zeolitas presenten ventajas sobre otros intercambiadores iónicos[19]. Para intercambio iónico, se emplean generalmente zeolitas de baja relación Si/Al, y por tanto de alto contenido catiónico. La zeolita tipo A con una relación Si/Al=1 se utiliza en detergentes para intercambiar el Ca^{2+} y Mg^{2+} en aguas duras por Na^+ y facilitar el lavado.

Propiedades ácido-base

Como ya se ha mencionado anteriormente, la sustitución isomórfica de Si^{4+} por Al^{3+} en zeolitas, da lugar a un exceso de carga negativa en la estructura, la cual es compensada por cationes extra-red que se sitúan en el interior de los poros del sólido. Estos cationes pueden ser inorgánicos, fundamentalmente elementos de los grupos I y II, catión NH_4^+ o cationes orgánicos. Un tratamiento térmico de los sólidos provoca la descomposición del catión NH_4^+ y los cationes orgánicos alojados en los canales y cavidades de las zeolitas,

dando lugar a protones (H^+) que quedan compensando la carga negativa presente en la red cristalina.

Las zeolitas pueden presentar de acuerdo a la naturaleza del catión de intercambio características ácidas y básicas. Así, cuando la carga generada al incorporar elementos trivalentes es compensada por cationes metálicos, normalmente monovalentes, la zeolita presenta características fundamentalmente básicas, donde los oxígenos de la red cristalina constituyen sitios básicos de Lewis y los cationes de compensación de carga, modulan dicha basicidad.

Por otro lado, las propiedades ácidas de las zeolitas están determinadas por la presencia de Al^{3+} en posiciones de red sustituyendo al Si^{4+} . Los centros ácidos en las zeolitas se pueden clasificar como:

Centros ácidos tipo Brönsted: son los centros obtenidos por la compensación de la carga negativa de las zeolitas por los protones generados por la descomposición térmica de cationes NH_4^+ o cationes orgánicos. El número de centros ácidos es proporcional al contenido en aluminio del sólido. Así, al aumentar el contenido de Al en el material, aumentan los centros ácidos y por tanto la acidez total de la zeolita, mientras que al disminuir el contenido de Al, la acidez total disminuirá, pero la fortaleza ácida de cada centro aumentará.[20]

Centros ácidos tipo Lewis: generalmente están asociados a las especies oxihidróxido de aluminio en posiciones extra-reticulares, habitualmente formadas por la desaluminización de la zeolita durante los procesos de calcinación y activación de las mismas. Estos centros no están asociados a la presencia de protones como catión de compensación, pero su presencia suele ser consecuencia de la hidrólisis del enlace Si-O-Al.

Capacidad de adsorción

Debido a la elevada área superficial y estructura microporosa de las zeolitas, éstas son empleadas industrialmente como adsorbentes moleculares por su capacidad para distinguir moléculas de diferentes tamaños en función de las dimensiones de sus canales, pudiendo discriminar entre moléculas con diferencias en sus diámetros cinéticos menores de 0.1 Å.[21, 22] Precisamente debido a esta particular propiedad, numerosas zeolitas han sido empleadas como adsorbentes y se pueden considerar dos tipos de adsorción:

La **Fisisorción**, es el resultado de una interacción débil entre la especie adsorbida y la superficie del sólido con un calor de adsorción asociado que no supera los 50 kJ/mol, y en el cual

tanto la zeolita como la especie adsorbida conservan su naturaleza química. La fisisorción se puede realizar formando varias capas sucesivas sobre la superficie del sólido (multicapa).

La **Quimisorción**, es el resultado de una interacción fuerte entre la especie adsorbida y la superficie del sólido con calores de adsorción que pueden llegar hasta 800 kJ/mol. La especie adsorbida sobre la superficie del sólido sufre una transformación química dando lugar a una especie diferente. La quimisorción es un proceso selectivo y se produce en una sola capa (monocapa) e incluso sobre los centros aislados sin formar una monocapa completa.

Se sabe que los cationes ubicados en posiciones extrared de la zeolita son los responsables de las capacidades de adsorción de estos materiales;[23, 24] debido a fuerzas de van der Waals e interacciones coulombicas entre los cationes de compensación de carga de la zeolita y el gas adsorbente. Debido a la influencia significativa que tienen los cationes extrared en las propiedades de adsorción de las zeolitas, se han realizado numerosos intentos para optimizar dichas propiedades. Esto se puede hacer:

- 1) Aumentando el número de sitios catiónicos, mediante la síntesis de zeolitas con alto contenido de aluminio.

- 2) Sintetizando zeolitas que contienen combinaciones de metales alcalinos y alcalinotérreos.
- 3) Intercambiando los cationes en posiciones extra red por cationes Ag^+ y Cu^+ que permiten formar complejos π , relativamente estables con la olefina.

De acuerdo con esto, Habgood midió las isothermas de N_2 , O_2 , C_2H_6 y C_2H_4 adsorbidas en zeolita Ag-X y las comparó con las isothermas del mismo gas medidas sobre metales alcalinos y alcalinotérreos. De estos estudios, el autor concluyó que los iones de Ag son más polarizables que los de Na, el cual tiene la misma carga y un tamaño similar. De acuerdo con estos resultados, los estudios para la separación de olefinas-parafinas se han orientado principalmente, al empleo de zeolitas modificadas mediante la incorporación de un complejo metálico. Y es precisamente esta línea la que se sigue en EL Capítulo 5 de este trabajo.

Bibliografía

1. Anastas, P.T., et al., *Green Chemical Syntheses and Processes*. ACS Symp. Ser. 2000: American Chemical Society. 353 pp.
2. Anastas, P.T., T.C. Williamson, and Editors, *Green Chemistry: Frontiers in Benign Chemical Syntheses and Processes*. 1998: Oxford Univ Press. 364 pp.
3. Anastas, P.T. and M.M. Kirchhoff, *Origins, current status, and future challenges of green chemistry*. Acc. Chem. Res., 2002. **35**(9): p. 686-694.
4. Anastas, P. and J. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*. 1998: Oxford Univ Press. 160 pp.
5. Breslow, R., *Chemistry today and tomorrow: the central, useful, and creative science in American Chemical Society* 1997: Washington, DC; Boston.
6. Anastas, P.T., M.M. Kirchhoff, and T.C. Williamson, *Catalysis as a foundational pillar of green chemistry*. Appl. Catal., A, 2001. **221**(1-2): p. 3-13.
7. Kader, A.A., Hortscience 2003. **38**(5).
8. Nicolaou, K.C., D.J. Edmonds, and P.G. Bulger, *Cascade Reactions in Total Synthesis*. Angewandte Chemie International Edition, 2006. **45**(43).
9. Climent, M.J., et al., *Heterogeneous Catalysis for Tandem Reactions*. ACS Catal., 2014. **4**(3): p. 870-891.
10. Climent, M.J., et al., *Multisite Solid Catalyst for Cascade Reactions: The Direct Synthesis of Benzodiazepines from Nitro Compounds*. Chem. - Eur. J., 2009. **15**(35): p. 8834-8841.

11. Loewenstein, W., *The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates*. Am. Mineral., 1954. **39**: p. 92-6.
12. C. Baerlocher, W.M.M., D.H. Holson, *Atlas of Zeolite Framework Types*. . 2001, Amsterdam.: Elsevier.
13. McCusker, L.B. and C. Baerlocher, *Zeolite structures*. Stud. Surf. Sci. Catal., 2001. **137**; Introduction to Zeolite Science and Practice (2nd Edition), p. 37-67.
14. R.J. Argauer, D.H.O., G.R. Landolt. 1969, GB Patent 1161974.
15. Milton., R.M., *Zeolite Synthesis*, 1948. **398**.
16. Barrer, R.M., *Syntheses and reactions of mordenite*. J. Chem. Soc., 1948: p. 2158-63.
17. C. S. Cundy, P.A.C., *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2005. **82**: p. 1-78.
18. Wakihara, T., et al., *A new approach to the determination of atomic-architecture of amorphous zeolite precursors by high-energy X-ray diffraction technique*. Phys. Chem. Chem. Phys., 2006. **8**(2): p. 224-227.
19. Townsend, R.P., *Ion exchange in zeolites*. Stud. Surf. Sci. Catal., 1991. **58**; Introd. Zeolite Sci. Pract., p. 359-90.
20. Beaumont, R. and D. Barthomeuf, X, Y, *aluminum-deficient and ultrastable faujasite-type zeolites. I. Acidic and structural properties*. J. Catal., 1972. **26**(2): p. 218-25.

Bibliografía

21. J. G. Martínez, J.P.P.M.z.s., propiedades y aplicaciones, Publicaciones de la Universidad de Alicante, 2003., *Materiales zeolíticos: síntesis, propiedades y aplicaciones*, , ed. P.d.I.U.d. Alicante. 2003.
22. P. A. Webb, C.O., *Analytical methods in fine particle technology*, ed. M.I. Corp. 1997.
23. Barrer, R.M., *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*,; ed. A.P. London. 1978.
24. Breck, D.W., *Zeolite Molecular Sieves*, ed. F. R. E. Krieger Publishing:Malabar. 1984.

Capítulo 2. Objetivos

Los objetivos propuestos en la presente tesis doctoral son los siguientes :

- Estudiar las propiedades catalíticas de nanopartículas de platino soportadas para en el acoplamiento reductivo de grupos nitroaromáticos con aldehídos e H_2 , en presencia de otras funcionalidades fácilmente reducibles.
- Estudiar las propiedades catalíticas de las nanopartículas de oro soportadas para en el acoplamiento reductivo de grupos nitroalifáticos, aldehídos y H_2 en presencia de otras funcionalidades fácilmente reducibles.
- Estudiar las capacidades de adsorción de distintos materiales zeolíticos intercambiados con $AgNO_3$ para su uso en procesos de adsorción de trazas de etileno en corrientes de aire a baja temperatura.
- Determinar las propiedades requeridas del adsorbente zeolítico con Ag con el fin de optimizar su comportamiento en procesos de adsorción de etileno con aplicaciones hortícolas.

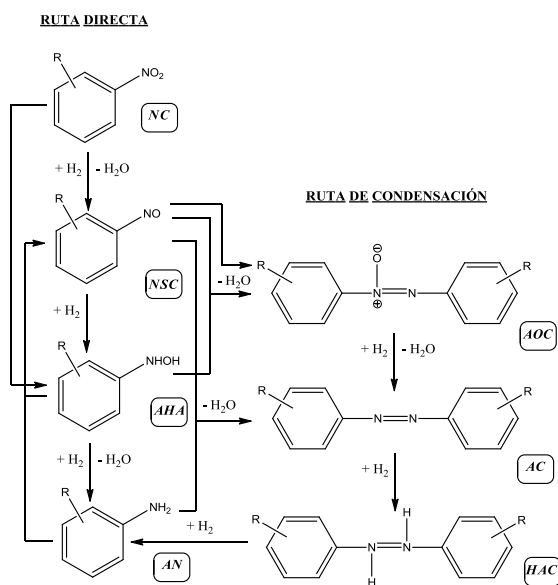
***Capítulo 3. Reacciones de Hidrogenación Selectiva
de Grupos Nitroaromáticos***

3.1 Introducción a los Procesos de Hidrogenación de Nitroaromáticos

Los compuestos nitroaromáticos, constituidos por un grupo NO_2 directamente unido a un anillo bencénico, representan importantes intermedios de reacción en la fabricación de numerosas moléculas orgánicas. La reducción selectiva de estos compuestos es una importante ruta sintética para preparar aminas, que sirven como intermedios para la producción de colorantes, medicamentos, agroquímicos y polímeros, entre otros.

La hidrogenación de nitrocompuestos aromáticos empleando hidrógeno como agente reductor y catalizadores con metales nobles como platino y paladio se plantea como una alternativa eficaz, ya que el hidrógeno es un agente reductor relativamente barato y genera agua como único subproducto de reacción. La hidrogenación de nitroareenos no sustituidos es relativamente fácil y existe una amplia disponibilidad de catalizadores comerciales para efectuarla. Concretamente la hidrogenación de nitrobenceno ha sido ampliamente estudiada y procede a través de varios intermedios parcialmente reducidos antes de formar el producto final, anilina. La secuencia de reacciones involucradas en la transformación de un grupo nitro a amino, fue descrito por Haber, [1-4] y en él se describen dos vías principales de reacción llamadas *ruta directa* y *ruta de condensación* (ver Esquema 3.1). En la primera, el grupo nitro (NC) se reduce a grupo nitroso (NSC), posteriormente a la correspondiente hidroxilamina (AHA) y finalmente

se obtiene anilina (AN) como producto final. En general, la etapa de reducción de hidroxilamina aromática a la anilina es la más lenta de la secuencia. La segunda ruta propuesta por Haber (ruta de condensación) implica la condensación de una molécula del intermedio nitroso (NSC) con una molécula hidroxilamina aromática (AHA) para dar un compuesto azoxi aromático (AOC) y agua, el cual se puede hidrogenar en una serie de etapas consecutivas que dan lugar a la formación de los grupos azo (AC), hidrazo (HAC) y, finalmente, la amina aromática (AN) (Esquema 3.1) [1]



Esquema 3.1. Rutas de reacción durante la hidrogenación de compuestos nitro aromáticos propuesto por Haber en 1898. [1]

Si bien la reducción de compuestos nitro no sustituidos, como el nitrobenzeno, a la correspondiente amina es un proceso relativamente sencillo de llevar a cabo con múltiples catalizadores heterogéneos comerciales, la reducción de compuestos nitro que incorporan otros grupos funcionales reducibles, requiere de un catalizador altamente quimioselectivo para obtener buenos rendimientos a aminas sustituidas de alto valor añadido. El proceso es particularmente complejo en presencia de grupos funcionales tales como enlaces $C=C$, $C\equiv C$, $C=O$ o $C\equiv N$ y, en menor medida, de halógenos (Cl, Br, I) o grupos metoxi e hidroxilo, los cuales pueden hidrogenarse simultáneamente resultando en la formación de productos indeseados y/o bajos rendimientos.

Actualmente estos procesos se llevan a cabo mediante el uso de cantidades estequiométricas de agentes reductores como hidrosulfito de sodio, [5] hierro, [6] plomo [7] o zinc en hidróxido de amonio, [8] ya que permiten conseguir altas selectividades en presencia de otros grupos funcionales altamente reducibles. Sin embargo, el empleo de agentes estequiométricos genera una gran cantidad de subproductos metálicos tóxicos que es necesario eliminar al final del proceso, incumpliendo varias de las características principales de la Química Sostenible mencionadas en el apartado 1.1.

Específicamente, la reducción del grupo nitro con enlaces olefínicos e H_2 se ha logrado con catalizadores homogéneos de sulfuros de Ru y Co, [9] aunque su uso plantea serias desventajas en la recuperación y reuso del catalizador. Por otro lado, catalizadores heterogéneos de Pt, modificados con Pb ó H_3PO_2 son una buena alternativa por las

excelentes quimioselectividades alcanzadas.[10] Sin embargo, el control de selectividad inducido por la presencia de Pb o H_3PO_4 es responsable, al mismo tiempo, de la acumulación de diversos intermedios de reducción, como la hidroxilamina aromática, que son potencialmente explosivos y/o afectan a la calidad de producto final. Para favorecer una reducción completa a la correspondiente amina, estos catalizadores requieren el empleo adicional de sales de vanadio o hierro en disolución, lo cual plantea otro problema desde el punto de vista ambiental.

En 2006 se descubrió que nanopartículas de oro soportadas sobre TiO_2 ó Fe_2O_3 catalizan la reducción selectiva de nitroarenos sustituidos utilizando H_2 , en condiciones de reacción moderadas y sin acumulación de intermedios de reacción indeseados. [11] Este descubrimiento representó un importante avance en el desarrollo de procesos mejorados para la obtención de nitroderivados. Adicionalmente este descubrimiento abre la posibilidad de utilizar sistemas catalíticos completamente heterogéneos en reacciones en cascada con la correspondiente ventaja económica y ambiental que esto implica.

A continuación se describen los antecedentes y las particularidades más relevantes de los procesos y catalizadores seleccionados para la presente tesis.

3.2 Procesos en Cascada Basados en Hidrogenaciones Selectivas de Grupos Nitro

En este apartado se investigará la aplicación de reacciones en cascada (ver apartado 1.3) a partir de nitroaromáticos, aldehídos e hidrógeno. En estos procesos, se persigue la formación de compuestos con alto valor químico como nitronas, iminas, y/o aminas secundarias [12-16] formados en una única etapa de reacción tras la hidrogenación del grupo nitro y subsecuente condensación del nitro derivado (parcial o totalmente reducido) con el grupo carbonilo del aldehído.

La reacción en cascada de nitroaromáticos, aldehídos e hidrógeno puede dar lugar a múltiples productos de acuerdo con rutas de síntesis bien establecidas. El proceso más sencillo, se obtiene mediante la hidrogenación total del nitrocompuesto a su correspondiente amina, seguido de la condensación con un grupo aldehído para dar la imina, seguido de la hidrogenación de la imina para formar la *amina secundaria*. Para llevar a cabo dicha transformación, se requiere que el catalizador empleado sea capaz de mantener intacto el grupo C=O.[17-22]

El siguiente reto, es la obtención de la *imina*, para lo cual además de respetar el grupo C=O, el catalizador debe ser quimioselectivo frente al grupo N=C.

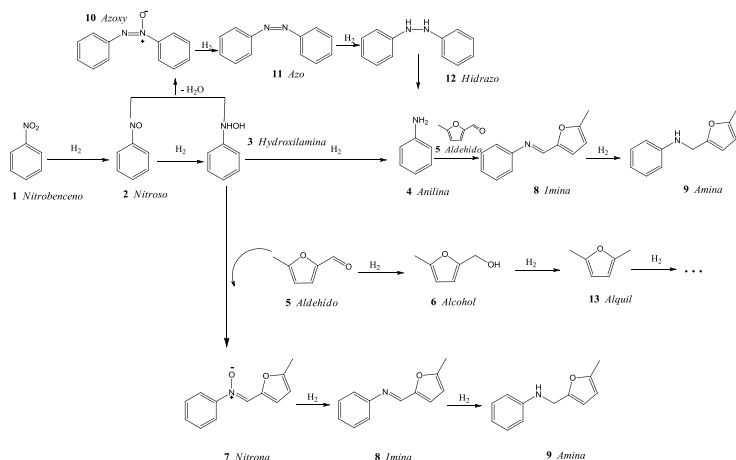
La complejidad del proceso aumenta significativamente cuando se desea obtener un producto de condensación más oxidado, como la *nitrona*, ya que en este caso es necesario una reducción parcial y

selectiva del grupo nitro a hidroxilamina, sin hidrogenar el carbonilo en el aldehído y tampoco en el producto, ya que de lo contrario se obtendría, la imina.

El Esquema 3.2, presenta un ejemplo del conjunto de reacciones en cascada y la distribución de productos obtenida en el acoplamiento reductivo entre nitrobenceno **1** y 5-metil furfural **5**. En la parte superior del Esquema 3.2 se representan los productos de reducción que implican únicamente al grupo nitro. Adicionalmente, de la reducción parcial del nitrobenceno **1** se obtiene la fenil hidroxilamina **3**, la cual condensa con el aldehído **5** para formar la nitrona **7**; mientras que la imina **8**, se forma por la reacción entre el aldehído **5** y la anilina **4**. La nitrona **7**, además, puede reaccionar consecutivamente con el H₂ y dar lugar a la formación de imina **8**, la cual a su vez puede sufrir una hidrogenación para formar la amina secundaria **9**. Por último, el aldehído **5**, puede hidrogenarse para formar furfuril alcohol **6** y otros derivados consecutivos de reducción.

Debido a las múltiples alternativas de este tipo de reacciones, dirigir la reacción hacia el producto de interés implica un cuidadoso diseño del catalizador, optimización de las condiciones de reacción (que maximicen el rendimiento hacia el producto deseado) y aprovechamiento efectivo del aldehído (evitando su hidrogenación) en las reacciones en cascada del Esquema 3.2.

Capítulo 3. Reacciones de Hidrogenación Selectiva de Grupos Nitroaromáticos



Esquema 3.2. Posibles rutas para la reducción catalítica de Nitrobenceno y 5-metilfurfural en presencia de H_2 .

Con el fin de poner de manifiesto la relevancia científica y tecnológica que tendría desarrollar un sistema catalítico que permitiese la síntesis de nitronas a través de un proceso en cascada como el expuesto más arriba, vamos a describir algunas aplicaciones de las nitronas y los procesos de síntesis utilizados normalmente. Las *nitronas* son moléculas orgánicas con fórmula general $X-CH=NO-Y$, que tienen aplicación como atrapadores de radicales libres,[23] antioxidantes[24], inhibidores enzimáticos,[25] y como precursores de un gran número de derivados que contienen nitrógeno, como isoxazolidinas, isoxazolininas y β -amino alcoholes.[26] Recientemente, varias nitronas como la PBN (α -

Comentario [lyc1]: INSERTAR REFERENCIA

fenil-tert-butil nitrona) y otras estrechamente relacionadas, han demostrado tener potente actividad biológica contra el cáncer en varios modelos experimentales. [15, 27, 28]

Los métodos más comunes de obtención de nitronas implican el uso de hidroxilaminas u oximas,[29, 30] que reaccionan posteriormente con aldehídos o N-alquilación, respectivamente. El primer paso del proceso arriba mencionado requiere la síntesis previa de hidroxilaminas u oximas mediante hidrogenación parcial con agentes reductores. En cantidades estequiométricas el Zn polvo, en presencia de ácido acético o cloruros de amonio, puede actuar como agente reductor para la producción de la hidroxilamina intermedia.[31] Sin embargo, es deseable la generación *in situ* de este importante intermedio mediante el empleo de ácidos sólidos, puesto que las hidroxilaminas son potencialmente explosivas e inestables bajo almacenamiento, lo que hace su disponibilidad muy limitada (ver Esquema 3.3 a).[32]

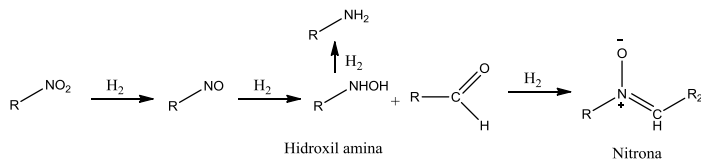
Las oximas pueden sintetizarse mediante la hidrogenación de nitro compuestos α,β -insaturados, empleando un catalizador quimioselectivo que evite la reducción del enlace C=C. Sin embargo, la síntesis de nitronas a partir de oximas requiere de varios pasos de reacción, ya que en primer lugar se debe preparar el nitro compuesto α,β -insaturado a partir del nitroalcano y un aldehído o cetona, seguido por la hidrogenación del grupo nitro conjugado y la N-alquilación de la oxima resultante (Esquema 3.3 b).[33]

Otra ruta para producir nitronas, es a través de la oxidación de iminas [14, 16] o aminas secundarias,[34] la cual también implica un

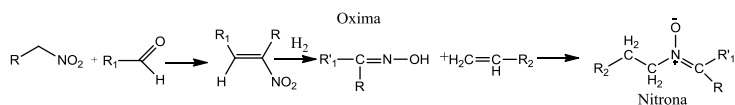
proceso multi-etapa, generalmente a partir de la reducción de un nitro compuesto (Esquema 3.3 c).

Cabe destacar que la complejidad de las rutas anteriormente descritas aumenta cuando las nitronas deseadas involucran grupos sensibles a la oxidación o reducción, tales como aldehídos, alcoholes, enlaces tipo ciano, olefínicos o acetilénicos.

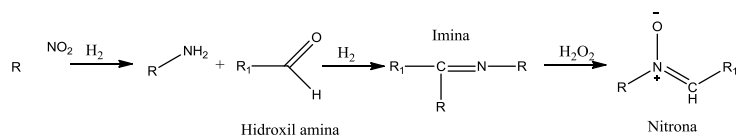
a) Condensación de grupos carbonilo con hidroxil amina



b) N- alquilación de Oximas



c) Oxidación de Aminas secundarias, hidroxil aminas o iminas



Esquema 3.3. Rutas representativas de la síntesis de nitronas.

Así pues, un procedimiento eficiente para producir nitronas podría implicar el uso de reacciones tipo cascada de grupos nitro, aldehídos e H_2 mediante el cual, la hidroxilamina generada *in situ*, por hidrogenación parcial del grupo nitro, reaccionaría rápidamente con el aldehído, evitando los problemas asociados al almacenamiento de hidroxilamina y reduciendo la cantidad de disolvente empleado y el número de pasos del proceso.

El éxito de esta ruta de síntesis depende, en gran medida, del diseño de un nuevo catalizador selectivo que sea capaz de producir la reacción en cascada arriba descrita, evitando la hidrogenación paralela del grupo carbonilo. En una primer aproximación, se prepararon como catalizadores de referencia materiales formados por pequeñas nanopartículas de oro, paladio, platino y rutenio soportadas sobre óxidos metálicos cuya quimioselectividad en la hidrogenación de compuestos nitro es conocida. [17]

3.3 Catalizadores Metálicos Soportados para Procesos de Hidrogenación de Grupos Nitro aromáticos, Aldehídos e H₂

En este apartado, se evalúa el funcionamiento de catalizadores soportados de Pt, Pd, Ru y Au en la hidrogenación química selectiva de grupos nitroaromáticos. El estudio incluye la reactividad de compuestos nitro de distinta naturaleza, analizando el mecanismo de la reacción, optimización del catalizador, escalabilidad de los experimentos y grado de regenerabilidad de los catalizadores.

3.3.1 Catalizadores Comerciales de Pt y Pd soportados

En primer lugar se comparó la reactividad de tres catalizadores de hidrogenación disponibles comercialmente, 1% Pd/C, 5% Pd/Al₂O₃ y 5% Pt/Al₂O₃ (para detalles de los catalizadores de referencia, ver Apartado 6.2.1) con catalizadores de Pd, Pt y Au preparados por nosotros, en la reacción modelo de hidrogenación de nitrobenceno **1**, 5-metil furfural **5** e H₂ (ver condiciones de reacción en el apartado 6.6.1).

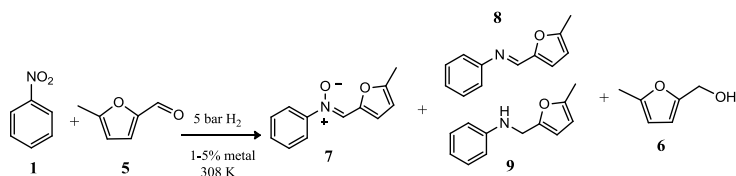
Los resultados de la Tabla 3.1 muestran que los catalizadores comerciales son capaces de producir nitrona **7**, imina **8** y amina secundaria **9** en rendimientos moderados, a temperatura y presión de hidrógeno moderadas. En todos los casos se observa la presencia de trazas de productos de hidrogenación del nitrobenceno, tales como azoxi **10**, azo **11**- e hidrazo benceno **12** (Esquema 3.2), que por

simplicidad no se han representado en las gráficas de composición molar de la mezcla reactiva frente al tiempo de reacción.

En la Figura 3.1 se analizan los distintos productos en función del tiempo de la reacción. La conversión se mide en base a la reactividad del 5-metil furfural **5**, por ser el reactivo limitante. De los resultados obtenidos, se puede concluir que los catalizadores comerciales de Pt y Pd soportados en Al_2O_3 producen principalmente la amina secundaria **9** y cantidades notables del alcohol, mostrando su falta de quimioselectividad. Por el contrario, el catalizador de 1% Pd/C, aunque no hidrogena el aldehído, no puede evitar que la nitrona **7** continúe reaccionando y se reduzca a imina **8**, y posteriormente a amina secundaria **9**.

Los resultados se podrían explicar suponiendo que, el alto poder hidrogenante de estos metales (Pd y Pt) conduce a procesos no quimioselectivos cuando el sistema de reacción presenta sustituciones fácilmente reducibles (en este caso, el grupo carbonilo) tal y como se reporta en la literatura. [10, 35, 36] Por lo que en el siguiente apartado se evalúa cómo alternativa el empleo de nanopartículas de oro soportadas sobre TiO_2 que se saben son catalizadores quimioselectivos para la reducción de nitroarenos sustituidos utilizando H_2 . [17]

Tabla 3.1. Resultados de reacción en la hidrogenación de nitrobenzono y 5-metil furfural



Entrada	Catalizador ^[a]	Metal (%) ^[b]	Tiempo (h)	Conversión (%)	Selectividad, mol % ^[c]			
					Nitrona (7)	Imina (8)	Amina (9)	Alcohol (6)
1	5 % Pt/ Al_2O_3 -CM	2.5	2.0	97	6	4	57	15
2	1 % Pd/C-CM	0.48	3.0	93	6	0	93	1
3	5 % Pd/ Al_2O_3 -CM	4.6	2.0	54	0	0	61	39

a) El sufijo CM indica que los catalizadores son comerciales; b) (mol de metal/mol de 5-metil furfural) x 100; c) El balance total determinado por cromatografía de gases (GC) corresponde a pequeñas cantidades de productos no identificados.

Condiciones de reacción: 308 K y 5 bar de H_2 . Composición de la alimentación (%mol): 6% nitrobenzono, 3% 5-metil furfural, 0.5% p-xileno y 90.5% etanol.

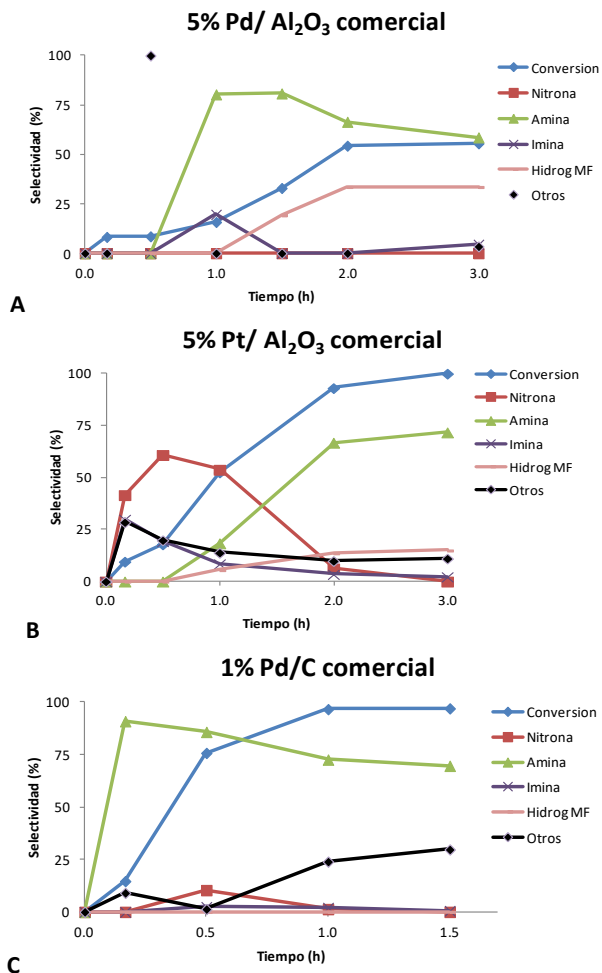


Figura 3.1. Evolución de la conversión de 5-metil furfural con catalizadores comerciales de a) 5% Pd/Al₂O₃, b) 5% Pt/Al₂O₃ y c) 1% Pd/C. Condiciones de reacción: 308 K y 5 bar de H₂. Composición de la alimentación (%mol): 6% nitrobeneceno, 3% 5-metil furfural, 0.5% p-xileno y 90.5% etanol.

3.3.2 Nanopartículas de Au soportadas sobre TiO₂

En el caso de las nanopartículas de oro soportadas sobre TiO₂ (ver apartado 6.2.5 sobre la síntesis de los materiales), en la Figura 3.2 pudimos observar una completa tolerancia de la función carbonilo [37, 38] y una buena selectividad a la nitrona **7**, que disminuye a conversiones altas. El producto mayoritario es la imina **8**, debido a que en el catalizador de Au/TiO₂, la fenil hidroxilamina **3** formada como producto primario (a partir del nitrobenceno **1**) y como producto secundario (vía nitroso benceno **2**), se adsorbe fuertemente junto con el nitroso benceno **2** sobre los sitios activos del Au/TiO₂. Debido a esta fuerte adsorción, ambos compuestos no desorben para condensar y formar azoxibenceno **10**, sino que, se hidrogenan y producen anilina **4**. Por último, la anilina **4** formada condensa rápidamente con el aldehído **5** y forma la imina **8**.

Dicho comportamiento es consistente con investigaciones anteriores que muestran cómo la elevada quimioselectividad del sistema Au/TiO₂ para la hidrogenación de nitrobenceno puede ser atribuida a la combinación del efecto cooperativo entre las nanopartículas de Au soportadas sobre TiO₂ y una adsorción selectiva del grupo nitro (seguida de la consecuente activación), a través de la interacción entre los átomos de oxígeno del grupo NO₂ y los átomos de Ti del soporte situados en el borde con las nanopartículas de Au.[18, 21, 37].

La adsorción preferencial del grupo nitro que se da en soportes activantes (TiO_2) minimiza la formación de hidroxilamina **3** y aceleran la condensación entre la anilina **4** y el aldehído **5** por la vía de catálisis ácida de Lewis. [17, 37, 38] Estos resultados nos sugieren que el uso de soportes que se enlazan fuertemente a los nitro derivados no serían los más adecuados para formar la nitrona **7**. [38]

En la Tabla 3.2 se observa que, una disminución de la temperatura de reacción favorece la formación de la nitrona **7** con el Au/TiO_2 , aunque con rendimientos muy bajos. Así pues, se pensó que el Au/CeO_2 podría ser una mejor alternativa ya que sabemos que este catalizador es más activo que el Au/TiO_2 en la oxidación de CO. [39] Sin embargo, los resultados obtenidos son muy modestos y por consiguiente, se descarta el empleo de nanopartículas de oro para este proceso.

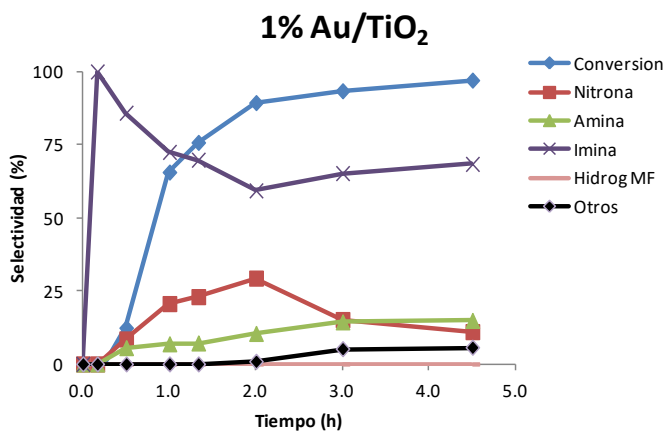


Figura 3.2. Evolución de la conversión de 5-metil furfural con de 1% Au/TiO₂. Condiciones de reacción: 308 K y 5 bar de H₂. Composición de la alimentación (%mol): 6% nitrobeneceno, 3% 5-metil furfural, 0.5% p-xileno y 90.5% etanol.

Tabla 3.2. Efecto de la temperatura en la selectividad de la nitrona a partir de nitrobeneceno, 5-metil furfural e H₂ (8 bar) usando Au/TiO₂

Catalizador ^[a]	Temperatura (K)	Conversión (%)	Selectividad a Nitrona (% mol) ^[b]
1 % Au/TiO ₂	393	99	0
1 % Au/TiO ₂	373	99	15
1% Au/CeO ₂	353	93	5
1% Au/CeO ₂	333	88	12

Composición de la alimentación (%mol): 6% nitrobeneceno, 3% 5-metil furfural, 0.5% p-xileno y 90.5% tolueno; a) Activación de los catalizadores en aire a 673 K, b) El balance total determinado por GC corresponde a pequeñas cantidades de productos no identificados.

3.3.3 Nanopartículas de Pt soportadas con Estructura Controlada

Como alternativa a los catalizadores quimioselectivos de Au, se pensó en catalizadores de Pt, que siendo más activos podrían funcionar a menores temperaturas y podrían ser manipulados para inducir quimioselectividad, estabilizando la nitrona. [22, 37] Con este fin se prepararon catalizadores de Pt con diferente tamaño de cristal e interacción con el soporte, y así se evalúa el efecto de estas variables en la distribución de productos del acoplamiento de nitrobenceno **1** y 5-metil furfural **5** en presencia de H₂ (ver condiciones de síntesis en el apartado 6.2.2).

3.3.3.1 Nanopartículas de Pt soportadas en TiO₂

Es conocido que los modos de adsorción de un aldehído α,β insaturado sobre una superficie metálica son fuertemente dependientes de la naturaleza del metal y del tipo de cara cristalográfica expuesta. [36] En el caso de la hidrogenación de crotonaldehído con Pt, se han observado importantes efectos de la morfología en las partículas metálicas; [35, 36, 40] mostrando que la reacción de hidrogenación del ocurre únicamente sobre las terrazas de Pt(111), Pt(100) y Pt(110). Por lo que, al preparar un catalizador de Pt con una fracción menor de átomos metálicos en terrazas con respecto a los átomos de Pt en vértices, aristas o escalones de las nanopartículas se produciría un incremento de la quimioselectividad hacia la hidrogenación del grupo

nitro en compuestos nitroaromáticos sustituidos conteniendo grupos C=N o C=O.

Una forma para inducir esta quimioselectividad consistiría aprovechar el efecto de interacción fuerte metal-soporte (*Strong Metal Support Interaction SMSI*) para cubrir las nanopartículas de Pt con subóxidos de titanio (TiO_x). [35, 41] Esta decoración de las nanopartículas de Pt se logra mediante una reducción de los catalizadores Pt/TiO₂ a alta temperatura que produce el decorado de las nanopartículas de Pt con TiO₂ lo que provoca una disminución en el número de átomos expuestos en terrazas y aumenta el número de centros Pt-Ti. [42, 43]

Con el fin de conseguir dicha decoración, la muestra 0.2 % Pt/TiO₂ se redujo a 450 °C con H₂ y el catalizador resultante se caracteriza por HRTEM, STEM, EDS y espectroscopía IR de CO adsorbido (ver apartado 6.7.9 y 6.7.7 para detalles sobre las técnicas). De acuerdo con las medidas HRTEM y EDS mostradas en la Figura 3.3, se confirma la presencia de especies TiO_x en la parte superior de las partículas de Pt lo que indican un efecto de recubrimiento parcial (o decoración) del metal. Dicho recubrimiento es indicativo de una fuerte interacción metal-soporte.

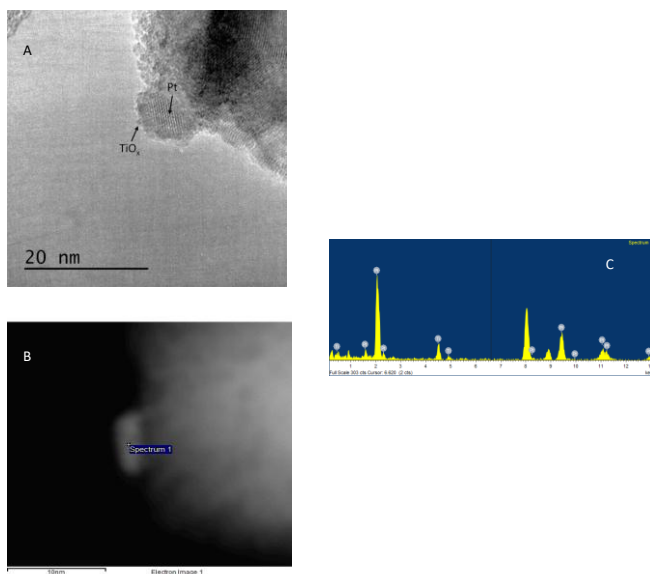


Figura 3.3. Imágenes a) HRTEM, b) STEM del catalizador 0.2 % Pt/TiO₂ tratado con H₂ a 723 K y c) Análisis EDS confirmando la presencia de nanopartículas de Ti cubriendo la superficie del platino.

Los resultados de microscopía electrónica se complementaron con una caracterización estructural de las superficies de Pt a través de espectroscopía IR de adsorción de CO (ver detalles de la técnica en el apartado 6.7.7), la cual proporciona información acerca de las cantidades relativas de átomos de Pt en esquinas y terrazas para cada uno de los catalizadores de Pt/TiO₂ sintetizados. A este respecto, es conocido que el CO se adsorbe principalmente en forma puente sobre

partículas grandes de Pt, mientras que el CO adsorbido linealmente predomina en las partículas pequeñas. [37, 44]

En el catalizador de 0.2 % Pt/TiO₂ reducido a 200°C (Figura 3.4), condiciones en las que no se produce la migración del TiO₂ a la superficie del metal, las bandas de IR del CO adsorbido presenta dos bandas intensas de adsorción de CO a 2120 y 2070 cm⁻¹, que pueden ser asignadas a superficies extensas de Pt (Pt (111) y Pt (100), con número de coordinación 9 y 8, respectivamente); lo que indicaría un predominio de átomos de Pt en posiciones de terrazas.[37]

Por otra parte, en la muestra 0.2 % Pt/TiO₂ reducida a 450°C (Figura 3.4), se observa una banda de CO a 2050 cm⁻¹, la cual es indicativa de moléculas de CO linealmente adsorbido en centros superficiales de Pt de baja coordinación situados en escalones y esquinas de las nanopartículas.[43, 45-47]

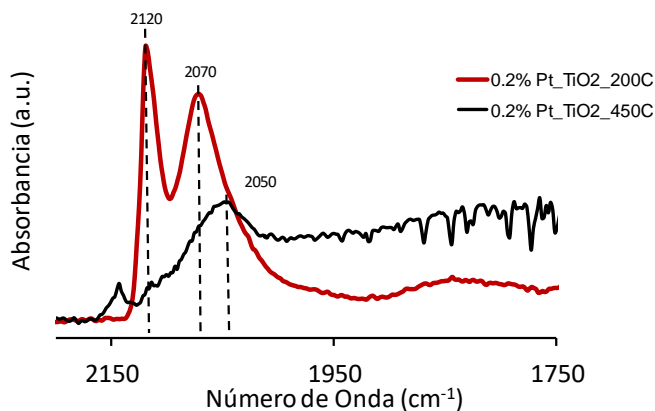


Figura 3.4. Espectros IR de CO adsorbido sobre el catalizador de a) 0.2% Pt/TiO₂ reducido en H₂ a 723 K (450°C) y b) 0.2% Pt/Al₂O₃ reducido en H₂ a 473 K (200°C).

En la Figura 3.5 se representan las curvas de *tiempo frente a selectividad* para nuestra reacción modelo. De estos resultados se puede concluir que, cuando se emplean nanopartículas de Pt, al ser más activas que el Au, es posible disminuir la temperatura de reacción, permitiendo obtener más nitrona **7** (52%) que con Au (15%). Un análisis detallado de la curva de selectividad en función de la conversión en el Pt/TiO₂ decorado muestra 52% de selectividad a nitrona **7** a conversión casi completa del aldehído **5** (reactivo limitante), siendo la imina **8** el principal subproducto. Sin embargo, aunque la decoración del Pt con TiO_x es buena para una máxima quimioselectividad, la interfaz Pt/TiO_x también favorece una reducción total del nitrobenzeno **1** a anilina **4**, lo cual tiene un efecto negativo en la selectividad a nitrona **7** puesto que la

formación de grandes cantidades de anilina **4** favorece la ruta hacia la imina **8**.

Cuando el mismo catalizador se activa en H_2 a una menor temperatura (473 K), su superficie está libre de TiO_x . En este caso, al tener menor interfaz metal-soporte, el catalizador de 0.2 % Pt/ TiO_2 reducido a 200°C, es suficientemente quimioselectivo (puesto que no se observa hidrogenación del grupo carbonilo del 5-metil furfural **5**) y permite aumentar la selectividad a la nitrona **7** a 72 % (ver Figura 3.5 B y Tabla 3.3 entradas 2 y 3).

De estos resultados se puede concluir que, el aumento de la interacción entre el Pt y un soporte activante, como el TiO_2 , ocasiona un detrimento en la formación de nitrona **7**; consistente con el rol atribuido a TiO_2 como favorecedor de la conversión completa del grupo $-NO_2$ a $-NH_2$. [18] Por lo que para continuar aumentando la selectividad a la nitrona **7**, es necesario disminuir estas interacciones fuertes entre el metal y el soporte mediante el empleo de un soporte no reducible.

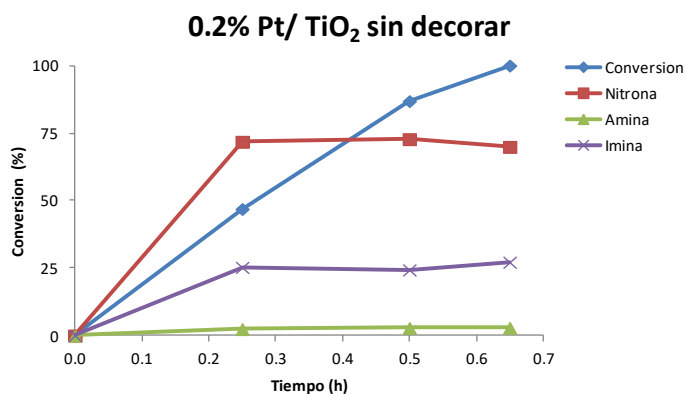
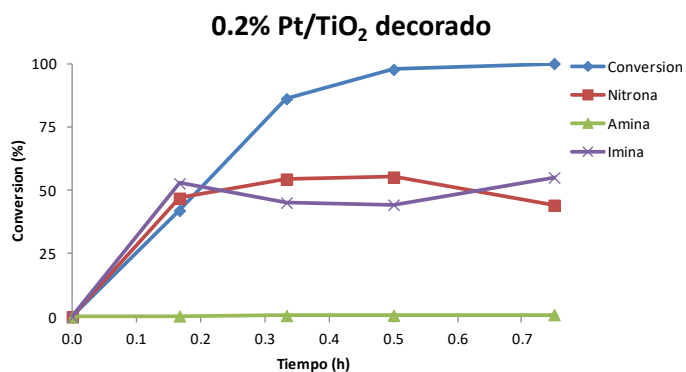


Figura 3.5. Evolución de la conversión de 5-metil furfural con catalizadores de 0.2% Pt/TiO₂ activados en: a) H₂ a 723 K y b) H₂ a 473 K. Condiciones de reacción: 308 K y 5 bar de H₂, a menos que se indique lo contrario. Composición de la alimentación (%mol): 6% nitrobeneceno, 3% 5-metil furfural, 0.5% p-xileno y 90.5% etanol.

3.3.3.2 Nanopartículas de Pt soportadas en Al₂O₃

Con el propósito de evitar interacciones fuertes metal-soporte, se escogió γ -Al₂O₃ como soporte porque se considera más inerte en la activación de nitros que el TiO₂, lo que debería favorecer la formación de hidroxilamina **3**. Además, existen métodos sencillos para modificar el tamaño de las partículas soportadas en Al₂O₃ mediante una variación del contenido metálico. El efecto del tamaño de las partículas de Pt soportadas sobre γ -Al₂O₃ en la selectividad del grupo nitro frente a un doble enlace C=C ha sido estudiado en trabajos anteriores, mostrando que, cuando el contenido de Pt aumenta también lo hace el tamaño de las partículas, disminuyendo al mismo tiempo los sitios de baja coordinación en superficie. [37] En el presente estudio, se evalúa la selectividad de los catalizadores basados en nanopartículas de Pt soportadas en γ -Al₂O₃, frente a un enlace C=O. Además se estudió la estabilidad de la nitrona en presencia de este catalizador.

Con este fin, se prepararon nanopartículas de Pt con diferentes tamaños de cristal sobre γ -Al₂O₃, modificando la cantidad de metal entre 0.2% a 5% en peso. Los catalizadores se redujeron en H₂ a 723 K (ver apartado 6.2.2 para detalles de la síntesis) y se caracterizaron, en primer lugar, por microscopía STEM. Los resultados de la Figura 3.6 muestran que el tamaño promedio de los cristales de Pt decrece al hacerlo la carga de metal sobre el soporte (Figura 3.6).

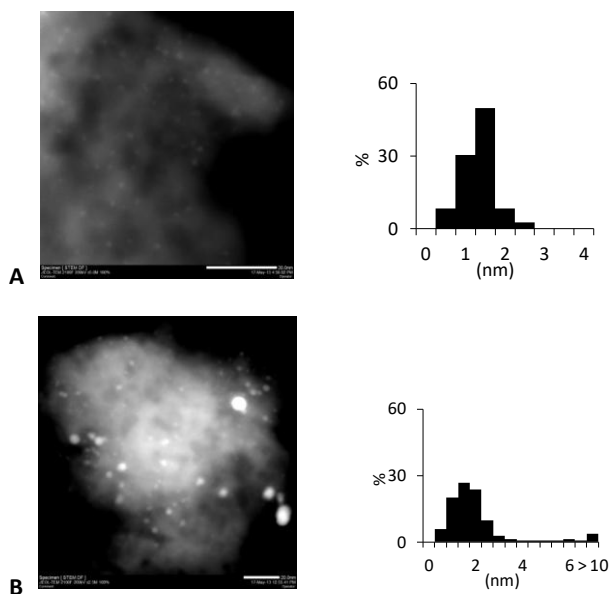


Figura 3.6. Imágenes STEM y Distribuciones de tamaño de partícula establecidas a partir de las imágenes STEM para catalizadores Pt/Al₂O₃ (reducidos a 450°C) con contenidos crecientes de metal: a) 0.2% Pt/Al₂O₃ y b) 5% Pt/Al₂O₃.

Los resultados de microscopía electrónica se complementaron con espectroscopía IR de adsorción de CO (Figura 3.7). En el caso de la muestra 0.2 % Pt/Al₂O₃, que contiene cristales metálicos de menor tamaño promedio de acuerdo con las medidas de STEM, se observa una banda intensa de adsorción de CO a 2056 cm⁻¹, la cual puede ser atribuida a CO linealmente adsorbido en centros superficiales de Pt de baja coordinación. [37, 45-47] No se observan bandas a frecuencias

mayores ($2110\text{--}2070\text{ cm}^{-1}$) atribuidas a la presencia superficies extensas de Pt, y la banda poco intensa que aparece a 1823 cm^{-1} puede ser asociada a CO adsorbido en forma de puente sobre partículas más grandes de Pt.

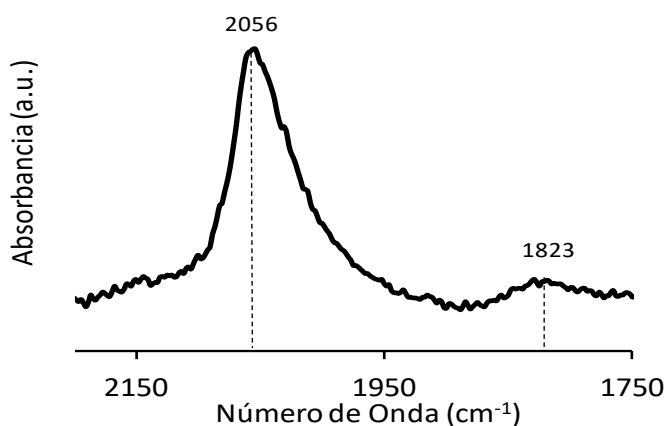


Figura 3.7. Espectro IR de CO adsorbido sobre el catalizador de 0.2% Pt/ Al_2O_3 reducido en H_2 a 723 K.

Por el contrario, cuando el contenido de Pt aumenta (Figura 3.8), se observan bandas a frecuencias más altas, 2090 y 2070 cm^{-1} , relativas a superficies extensas de Pt, pudiendo atribuirse la banda de 2070 cm^{-1} , a CO adsorbido en caras de Pt (100) con número de coordinación 8. Además, se observa que la banda asociada a superficies de Pt de baja coordinación ($\sim 2050\text{ cm}^{-1}$) disminuye considerablemente. La banda de

CO poco intensa a 1820 cm^{-1} , puede ser asociada a CO adsorbido en forma de puente sobre partículas más grandes.[37]

Con estos resultados de caracterización, es posible concluir que en la muestra 0.2% Pt/ Al_2O_3 , la mayor parte de los átomos de Pt se encuentran en pequeñas partículas ($\sim 2\text{ nm}$) y consecuentemente, la relación de Pt en centros de baja coordinación (escalones y esquinas) frente a átomos metálicos en terrazas es mayor que cuando se aumenta el contenido de Pt en el catalizador.

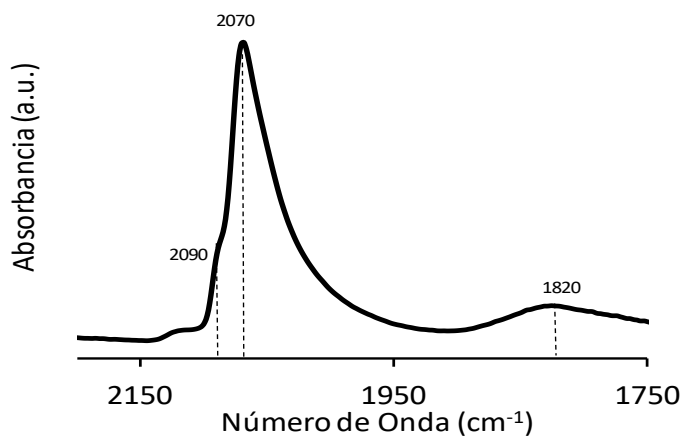


Figura 3.8. Espectro IR de CO adsorbido sobre el catalizador de 5% Pt/ Al_2O_3 reducido en H_2 a 723 K.

De los resultados de caracterización del catalizador, se podría esperar que, al disminuir el tamaño de los cristales de Pt, la quimioselectividad en el acoplamiento reductivo de nitrobenzeno **1** y 5-metil furfural **5** aumentase hacia la formación de la nitrona **7**. Efectivamente, cuando se lleva a cabo dicho acoplamiento reductivo y se comparan los resultados catalíticos de ambos catalizadores, se observa una significativa mejora de selectividad a la nitrona **7** con el catalizador con menor contenido de Pt (Figura 3.9 y Tabla 3.3, entradas 1 y 4). De acuerdo con las cinéticas de reacción mostradas en la Figura 3.9, con el catalizador de 5% Pt/Al₂O₃ no se observa formación de anilina **4**, pero sí una cantidad muy significativa de amina **9**, lo que nos indica que la anilina **4** en la superficie de las nanopartículas de Pt reacciona rápidamente con el aldehído **5**; y la imina **8** resultante se reduce rápidamente a amina secundaria **9** antes de desorberse del catalizador. Además, este catalizador forma grandes cantidades de 5-metil furfural alcohol **6**, lo cual es consistente con los trabajos que sugieren una pérdida de selectividad en la hidrogenación de grupos nitro cuando se aumenta el número de átomos de Pt en sitios de terrazas.[37] En el caso del catalizador de 0.2% Pt/Al₂O₃ la pérdida de selectividad a la nitrona **7** es menor, debido a una menor velocidad de reacción de la anilina **4** producida con el aldehído **5**.

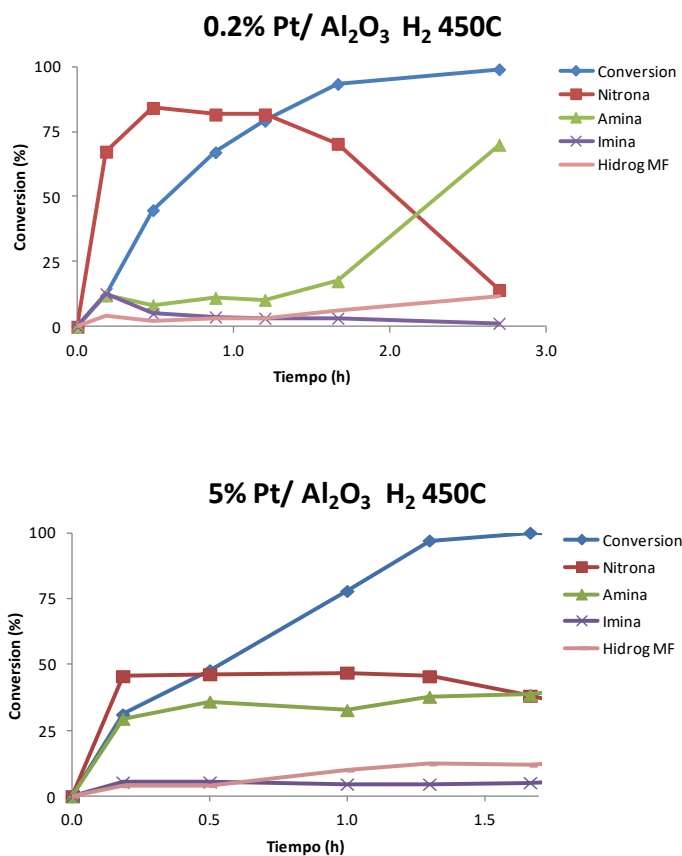


Figura 3.9. Evolución de la conversión de 5-metil furfural con catalizadores de Pt/ Al₂O₃: a) 0.2% Pt/ Al₂O₃ y b) 5 % Pt/ Al₂O₃ ambos reducidos a 723 K. Condiciones de reacción: 308 K y 5 bar de H₂. Composición de la alimentación (%mol): 6% nitrobenzeno, 3% 5-metil furfural, 0.5% p-xileno y 90.5% etanol.

Aún cuando la máxima selectividad con el mejor catalizador de Pt/Al₂O₃ (0.2 % Pt) no es suficientemente satisfactoria (~78%), lo importante a destacar de los resultados obtenidos es:

- 1) El catalizador con menor contenido de metal (menor cantidad de átomos de Pt en terrazas), es más quimioselectivo que el de mayor contenido, tanto para evitar la reducción del carbonilo (formación de alcohol) como para maximizar la cantidad de nitrona.
- 2) El empleo de un soporte no activante, como γ -Al₂O₃, permite favorecer la selectividad a nitrona (papel del soporte).

3.3.3.3 Nanopartículas de Pt soportadas en Carbón

Los resultados del apartado anterior nos muestran que la dirección a seguir para aumentar la selectividad a la nitrona consiste en eliminar por completo las terrazas en los catalizadores de Pt y así debilitar aún más la interacción entre los nitroderivados y el soporte. Con este fin, se planteó la síntesis de un catalizador con bajo contenido de Pt (0.2 %) sobre un soporte de alta área externa, como el carbón activo ($\sim 850 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$); con el cual se espera obtener una dispersión muy alta de metal (ver apartado 6.2.2). [37, 48]

El análisis HRTEM de esta muestra revela un número elevado de pequeñas partículas de Pt (diámetros en el rango 0.5-1.7 nm) y una fracción menor de partículas más grandes (entre 3-4 nm), como se observa en la Figura 3.10.

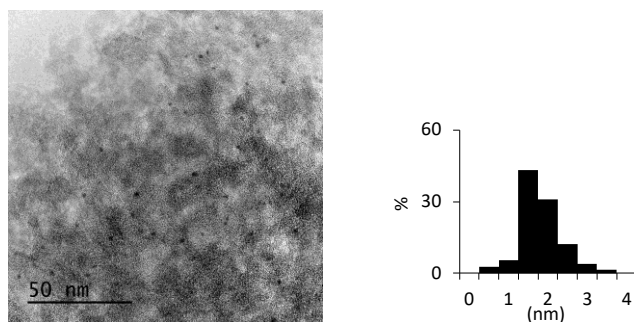


Figura 3.10. Imagen de HRTEM y distribución de tamaño de las nanopartículas de platino soportado en carbón activo (Darco KB-B, Aldrich). El catalizador (0.2 % Pt/C) se reduce con H_2 a 723 K.

La mayor fracción de cristales con tamaños muy pequeños, está de acuerdo con los resultados de IR de adsorción de CO, que muestran una banda a 2040 cm^{-1} asociada a CO adsorbido en centros de Pt de baja coordinación (Figura 3.11). Sin embargo, las partículas que se forman no son tan pequeñas como para justificar la total ausencia de las bandas de ν_{CO} de especies de Pt en posiciones cristalográficas de terrazas ($>2050\text{ cm}^{-1}$) y puentes ($< 1850\text{ cm}^{-1}$). Lo que parece indicar que las partículas se encuentran embebidas dentro de la matriz de carbono y que probablemente la presencia de especies carbonáceas alrededor de las partículas de Pt es la responsable de bloquear selectivamente las terrazas.

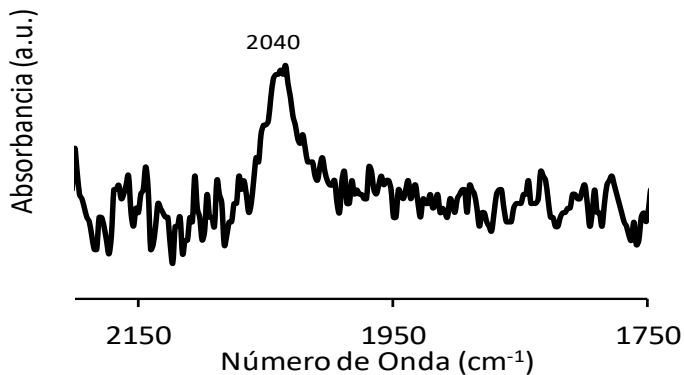


Figura 3.11. Espectro IR de CO adsorbido sobre el catalizador de 0.2% Pt/C reducido en H₂ a 723 K.

Precisamente, la ausencia de una interfase activante entre las nanopartículas de Pt y el carbón activo, es la que permite que la fenil hidroxilamina **3** formada se desorba fácilmente del catalizador facilitando su condensación con el aldehído. Gracias a esto, con el catalizador de 0.2 % Pt/C se logra obtener una selectividad a la nitrona **7** del 97% a un nivel de conversión del 99% durante el acoplamiento reductivo de nitrobenceno **1** y 5-metil furfural **5** en H₂ (ver Figura 3.12 y Tabla resumen 3.3, entrada 5 al final del apartado). Hay que destacar que no se observa hidrogenación de 5-metil furfural, habiendo pues conseguido preparar un catalizador altamente activo y quimioselectivo para la síntesis de nitronas mediante:

- 1) El empleo de un soporte no activante de alta área superficial (carbón activo).
- 2) El bloqueo de especies de Pt en posiciones de terrazas (superficies de Pt altamente coordinadas) accesibles a los reactivos.

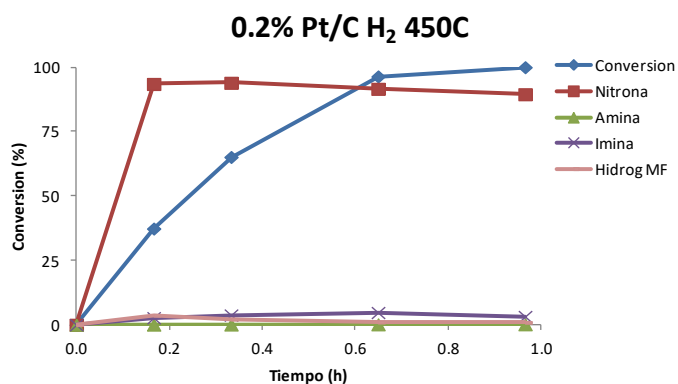


Figura 3.12 Evolución de la conversión de 5-metil furfural con el catalizador de 0.2% Pt/ C reducido a 723 K. Condiciones de reacción: 308 K y 5 bar de H₂. Composición de la alimentación (%mol): 6% nitrobenzeno, 3% 5-metil furfural, 0.5% p-xileno y 90.5% etanol.

Cuando se depositan pequeñas nanopartículas de Pt (1.4 ± 0.4 nm) sobre un soporte no poroso como el grafito (Figura 3.13) la selectividad a la nitrona **7** fue únicamente del 75% para una conversión del 80% (Tabla 3.3 entrada 6). El comportamiento de este catalizador es similar al obtenido con la muestra 0.2 % Pt/ Al_2O_3 , donde los sub productos principales son amina secundaria **9** y 5-metil furfural alcohol **6** (ver Figura 3.14), con lo que se confirma la hipótesis de que es necesario emplear un catalizador de alta área superficial para alcanzar selectividades elevadas a la nitrona **7**.

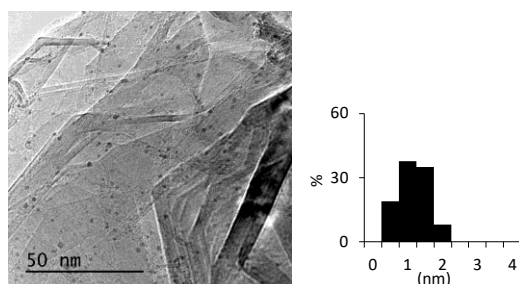


Figura 3.13. Imagen de HRTEM y distribución de tamaño del catalizador 0.2 % Pt/Grafito reducido en H_2 a 723 K.

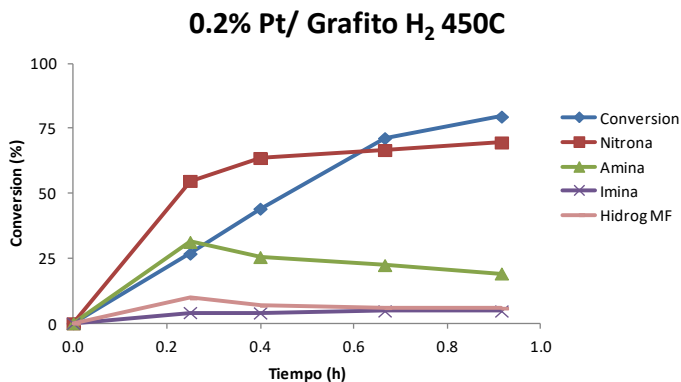


Figura 3.14. Evolución de la conversión de 5-metil furfural con el catalizador de 0.2% Pt/Grafito reducido a 723 K. Condiciones de reacción: 308 K y 5 bar de H₂. Composición de la alimentación (%mol): 6% nitrobenzeno, 3% 5-metil furfural, 0.5% p-xileno y 90.5% etanol.

3.3.3.4 Análisis de las curvas Conversión – Selectividad para el catalizador de Pt/C

Se estudió la distribución de productos en la reacción de nitrobenzeno **1** y 5-metil furfural **5** a condiciones suaves de temperatura y presión de H₂ (35 °C, 5 bar), utilizando etanol como disolvente. Con el objetivo de minimizar potenciales rutas de hidrogenación secundarias, se fija una relación molar de nitrobenzeno a aldehído en el alimento de 2:1.[38] Para este experimento se emplearon 50 mg de Pt/C como catalizador.

A continuación se presentan las curvas de *concentración molar frente a tiempo* (Figura 3.16). La presencia de trazas de productos de hidrogenación del nitrobenzeno, tales como azoxi **10**, azo **11**- e hidrazo-

benceno **12**, por simplicidad no se han representado en las gráficas de composición molar de la mezcla reactiva frente al tiempo de reacción. Como se puede observar los únicos productos de reacción detectados fueron nitrona **7**, imina **8** y amina secundaria **9**; no se observa, en cambio, 5-metil furfural alcohol **6**. La formación de anilina **4** (que no ha reaccionado con el aldehído para formar un producto de condensación) sólo se observa cuando la conversión del aldehído es mayor al 90 %, siendo la cantidad de nitrona **7** formada correspondiente a una selectividad máxima de 97% frente al 6% obtenido con el catalizador de Pt/C comercial. Las rutas de formación secundarias de imina **8** y amina secundaria **9** se encuentran fuertemente inhibidas ya que las cantidades observadas son prácticamente nulas a lo largo de toda la reacción.

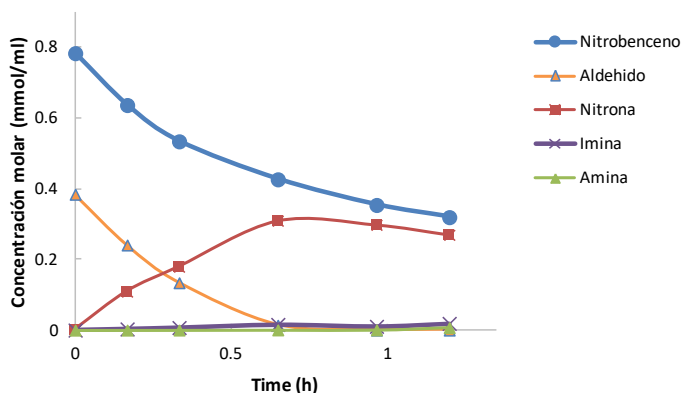


Figura 3.16. Concentraciones molares de la reacción de nitrobenceno y 5-metil furfural en etanol a 308 K, 5 bar H_2 y 50 mg Pt/C. Composición del alimento (%mol): 6% nitrobenceno, 3% 5-metil furfural, 0.5% p-xileno y 90.5% etanol.

Las curvas *rendimiento frente a conversión* son muy útiles para determinar el esquema reactivo. En la Figura 3.17 se presentan las curvas rendimiento frente a conversión de aldehído para la fracción de los productos derivados del mismo, ya que éste es el reactivo limitante en la reacción. De estos datos se infiere que, la nitrona **7** es un producto primario inestable del aldehído; mientras que la imina **8** y la amina secundaria **9**, son productos secundarios estables (inexistentes a las conversiones de aldehído más bajas). Las curvas de reacción anteriores permiten inferir la siguiente ruta principal de reacción: nitrobenceno → hidroxilamina + aldehído → nitrona. La ligera caída de nitrona **7** a conversiones relativamente altas, acompañada de un aumento casi proporcional del rendimiento a imina **8** y amina secundaria **9**, junto con la detección de trazas de hidroxil amina **3** en el medio de reacción por espectrometría de masas, sugiere la existencia de una ruta alternativa de reacción nitrobenceno → anilina + aldehído → imina → amina secundaria.

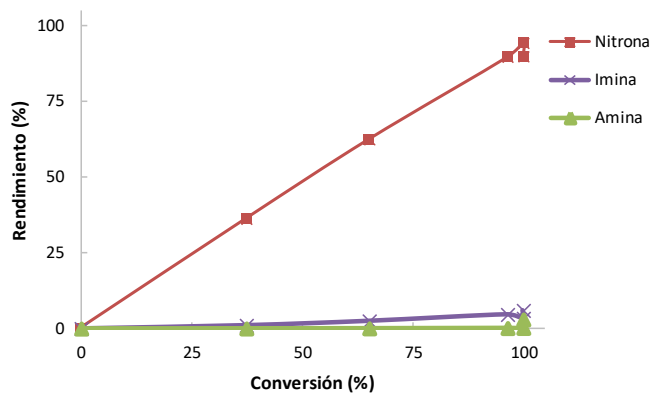


Figura 3.17 Distribución de productos de la reacción de nitrobenceno y 5-metil furfural en etanol a 308 K, 5 bar H_2 y 50 mg Pt/C. Composición del alimento (%mol): 6% nitrobenceno, 3% 5-metil furfural, 0.5% p-xileno y 90.5% etanol.

3.3.3.5 Estudios de Regenerabilidad del Catalizador Pt/C

Se analizó el comportamiento catalítico del sistema Pt/C a lo largo de reusos sucesivos para el acoplamiento reductivo de nitrobenzeno **1** y 5-metil furfural **5** (ver apartado 6.6.3 para procedimiento experimental). En una primera reutilización del catalizador, las muestras fueron sometidas solamente a un lavado con agua y etanol y posteriormente calcinadas a 100 °C en flujo de aire (50 ml/min), lo que permitió recuperar completamente la actividad del catalizador. Después de 5 ciclos de reacción, se observa un ligero descenso en el rendimiento a nitrona **7** (Figura 3.15).

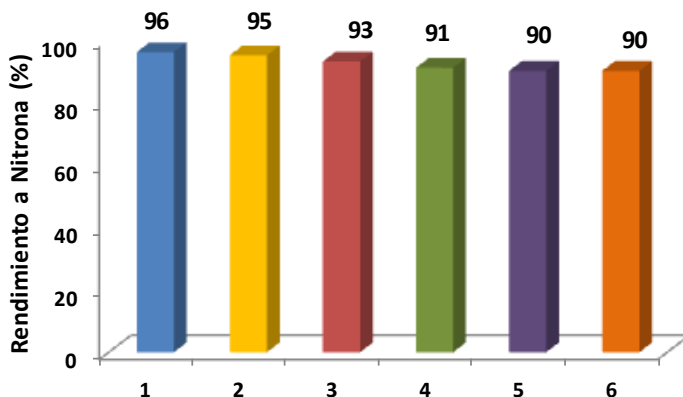
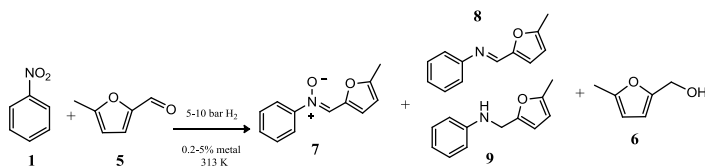


Figura 3.15 Actividad del catalizador Pt/C en el acoplamiento reductivo de nitrobenzeno y 5-metil furfural durante cinco ciclos de reacción. Condiciones de reacción: 308 K y 5 bar de H₂. Composición de la alimentación (%mol): 6% nitrobenzeno, 3% 5-metil furfural, 0.5% p-xileno y 90.5% etanol.

Tabla 3.3. Resultados catalíticos en la hidrogenación de nitrobenzeno y 5-metil furfural



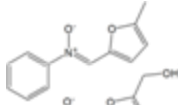
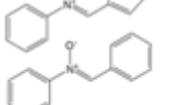
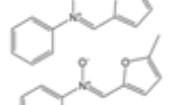
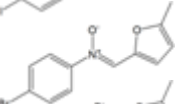
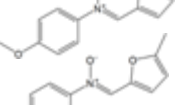
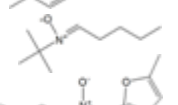
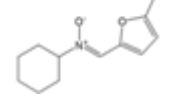
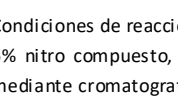
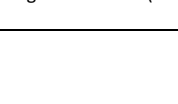


Entrada	Catalizador ^[a]	Metal (%) ^[b]	Tiempo (h)	Conversión (%)	Selectividad, mol % ^[c]			
					Nitrona (7)	Imina (8)	Amina (9)	Alcohol (6)
1	5 % Pt/ Al_2O_3	1.01	1.3	97	51	5	30	13
2	0.2 % Pt/ TiO_2 ^[d]	0.11	0.7	99	72	25	3	0
3	0.2 % Pt/ TiO_2 ^[e]	0.20	0.5	98	57	42	1	0
4	0.2 % Pt/ Al_2O_3	0.20	1.7	98	78	3	12	6
5	0.2 % Pt/C	0.18	1.1	99	97	3	0	0
6	0.2Pt/Graphito	0.12	0.9	80	74	4	14	6
7	2 % Ru/C	1.95	4.3	95	84	14	0	0
8	0.2 % Pd/C	0.10	0.7	93	82	8	8	0

Condiciones de reacción: 313 K y 5 bar de H_2 , a menos que se indique lo contrario. Composición de la alimentación (%mol): 6% nitrobenzeno, 3% 5-metil furfural, 0.5% p-xileno y 90.5% etanol; a) Activación de los catalizadores en H_2 a 723 K, a menos que se indique lo contrario; b) (mol de metal/mol de 5-metil furfural) x 100; c) El balance total determinado por GC corresponde a pequeñas cantidades de productos no ; d) Activado en H_2 a 473 K; e) Activado en H_2 a 723 K formando nanopartículas decoradas de Pt-TiOx.

3.4 Acoplamiento Reductivo de varios Nitro compuestos y Aldehídos con el Catalizador de Pt/C

Finalmente el catalizador más selectivo (0.2% Pt/C) se estudió en el acoplamiento reductivo de varios nitro compuestos y aldehídos (Tabla 3.4) obteniendo buenas selectividades a nitronas (> 94 %) con nitrobenceno y aldehídos como benzaldehído, furfural y 5-hidroximetil furfural. En el caso de halo nitrobencenos (4-cloro nitrobenceno y 4-bromo nitrobenceno) con 5-metil furfural también se obtuvieron rendimientos altos a la nitrona clorada y/o bromada (~96 %), sin presencia de productos de deshalogenación. Desafortunadamente para compuestos nitroalifáticos las selectividades a nitronas fueron moderadas (30-50 %) debido a una reducción simultánea de la función carbonilo. Ver detalles de la purificación y caracterización de estos compuestos en el apartado 6.8.

Tabla 3.4. Resultados catalíticos para el acoplamiento reductivo de varios nitro compuestos y aldehídos con el catalizador de 0.2% Pt/C

Producto de Reacción	Tiempo (h)	Conversión (%) ^[a]	Selectividad (%) ^[b]	Rendimiento ^[c] (%)
	1.1	99	97	86
	1.5	99	89	76
	1.3	98	96	87
	0.5	99	94	85
	2.0	98	96	86
	0.4	97	92	88
	1.0	98	90	79
	0.6	99	95	85
	4.5	91	51	n.d. ^[d]
	13.0	90	50	43
	14	96	27	24

Condiciones de reacción: 313 K y 5 bar de H₂. Composición de la alimentación (%mol): 6% nitro compuesto, 3% aldehído, 0.5% p-xileno y 90.5% etanol; a) y b) Calculadas mediante cromatografía de gases, c) Rendimientos a producto aislado en un escalado a 16g de alimento (ver apartado 6.6.2), d) no determinado.

3.5 Diseño de Nuevos Catalizadores Selectivos Basados en Pd y Ru

Con el fin de investigar si el procedimiento sintético puede llevarse a cabo con otros catalizadores sólidos hidrogenantes, se prepararon muestras con 2% Ru/C y 0.2% Pd/C (ver síntesis en apartado 6.2.3 y 6.2.4). La idea en este caso, fue estudiar la posibilidad de que al aumentar la dispersión del metal y, por tanto la cantidad de átomos metálicos en posiciones de baja coordinación, pudiésemos también aumentar la selectividad. Así pues los catalizadores de Ru y Pd se utilizaron para la hidrogenación de nitrobenceno **1** y 5-metil furfural **5**, obteniéndose selectividades a la nitrona **7** de 84% y 82%, para conversiones del 95% y 93% en el caso del Ru y Pd, respectivamente (ver Figura 3.18. y Tabla 3.3 entradas 7 y 8). Estos valores son menores que los obtenidos con el catalizador 0.2% Pt/C, pero significativamente mejores que con los catalizadores comerciales de Pt y Pd.

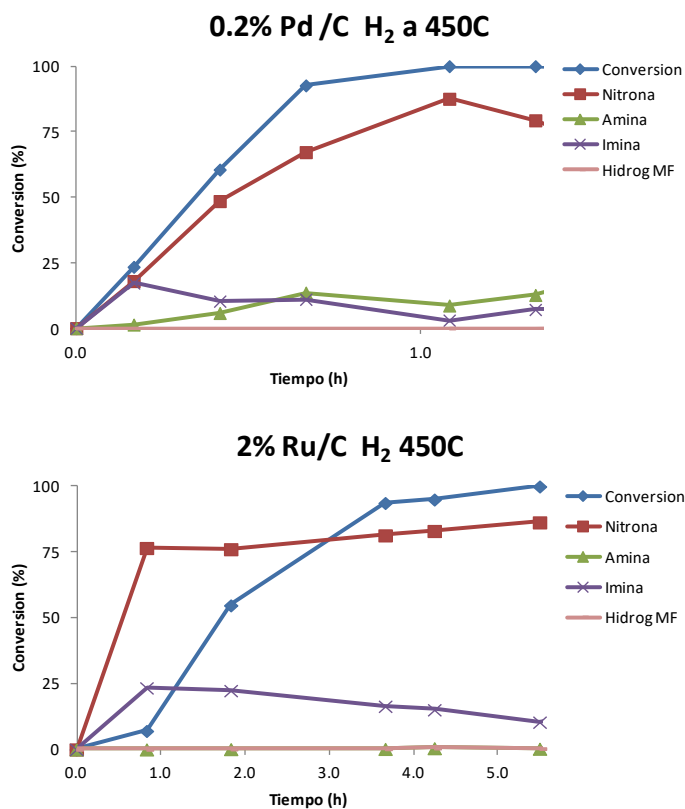


Figura 3.18. Evolución de la conversión de 5-metil furfural con los catalizadores de a: 0.2% Pd/C y b) 2% Ru/C reducidos a 723 K. Condiciones de reacción: 308 K y 5 bar de H₂. Composición de la alimentación (%mol): 6% nitrobenzeno, 3% 5-metil furfural, 0.5% p-xileno y 90.5% etanol.

3.6 Conclusiones

Como conclusiones derivadas de los resultados obtenidos durante este capítulo tenemos que:

- Se ha mostrado que los catalizadores de platino soportado permiten obtener excelentes rendimientos en la formación de compuestos con alto valor químico como nitronas, iminas, y/o aminas secundarias a partir de reactivos nitroaromáticos, aldehídos e H_2 .
- En catalizadores de Pt soportados sobre TiO_2 ha sido posible comprobar que la deposición de especies TiO_x en los cristales metálicos (decoración por reducción del catalizador a altas temperaturas) permite desactivar determinados planos cristalográficos (terrazas) y generar un gran número de puntos de interfase Metal/Soporte, obteniéndose altos grados de quimioselectividad.
- La decoración del Pt con TiO_x permite maximizar la quimio selectividad; sin embargo, la interfase Pt/ TiO_x también favorece una reducción total del nitrobenzeno, con la consiguiente pérdida de selectividad a nitrona.

- Utilizando catalizadores de Pt soportado sobre γ -Al₂O₃ (soporte no activante), se ha demostrado que es posible aumentar la selectividad a nitrona reduciendo el tamaño de las nanopartículas metálicas.
- Se ha demostrado que, el catalizador Pt/C evita la hidrogenación paralela del grupo carbonilo y, permite la generación *in situ* de hidroxilamina (por hidrogenación parcial del grupo nitro) y su rápida reacción con el aldehído, evitando los problemas asociados al almacenamiento de la hidroxilamina, reduciendo la cantidad de disolvente empleado y el número de pasos del proceso.
- Los resultados catalíticos, de espectroscopía IR de CO adsorbido y microscopía de alta resolución, indican que, para tamaños inferiores a 2 nm, los cristales de Pt sólo presentan en su superficie especies altamente insaturadas sobre las cuales es posible reducir selectivamente grupos nitro en presencia de aldehídos con otras funcionalidades fácilmente reducibles.
- Mediante el diseño de un nuevo catalizador selectivo, Pt/C, ha sido posible producir una amplia diversidad de nitronas aromáticas de una manera altamente eficiente, a través del empleo de reacciones tipo cascada de grupos nitroaromáticos con aldehídos e H₂.

- A partir del conocimiento extraído con los catalizadores de platino ha sido posible diseñar nuevos materiales, basados en Ru y Pd, altamente activos y selectivos en el acoplamiento reductivo de grupos nitroaromáticos con aldehídos e H₂.
- El catalizador de platino sobre carbón activo, se pudo recuperar y regenerar fácilmente, manteniendo sus altos niveles de selectividad y actividad tras varios ciclos de reacción.

Bibliografía

1. Haber, F., *Gradual electrolytic reduction of nitrobenzene with limited cathode potential*. Zeit. Elektrochem., 1898. **4**: p. 506-13.
2. Haber, F., *Electrolytic preparation of β -phenylhydroxylamine*. Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem., 1898. **5**: p. 77.
3. Haber, F., *On successive reductions of nitrobenzene under definite potential differences*, Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem., 1898. **4**: p. 506.
4. Haber, F., *On electrolytically precipitated iron*, Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem., 1898. **4**: p. 410.
5. Kovar, R.F. and F.E. Arnold, *Ethynyl-substituted aromatic ortho diamines*. 1976, United States Dept. of the Air Force, USA . p. 6 pp.
6. Suchy, M., P. Wintemitz, and M. Zeller, *Preparation of 3-(2,6-dioxo-1-pyrimidinyl)benzoate esters and herbicidal formulations containing them*. 1991, Ciba-Geigy A.-G., Switz . p. 84 pp.
7. Butera, J.A. and J.F. Bagli, *Preparation of N-heteroaralkyl-substituted 1-aryloxy-2-propanolamines as antiarrhythmics*. 1991, American Home Products Corp., USA . p. 41 pp.
8. Burawoy, A. and J.P. Critchley, *Electronic spectra of organic molecules and their interpretation. V. Effect of terminal groups containing multiple bonds on the K bands of conjugated systems*. Tetrahedron, 1959. **5**: p. 340-51.
9. Braden, R., H. Knupfer, and H. Ziemann, *Unsaturated amino compounds*. 1975, Bayer A.-G., Fed. Rep. Ger. . p. 18 pp.
10. Siegrist, U., et al., *The selective hydrogenation of functionalized nitroarenes: new catalytic systems*. Chem. Ind. (Dekker), 1998. **75**(Catalysis of Organic Reactions): p. 207-219.

11. Coma, A. and P. Sema, *Chemoselective hydrogenation of nitro compounds with supported gold catalysts*. Science, 2006. **313**(5785): p. 332-4.
12. Samuilov, Y.D., et al., *Kinetic and thermochemical study of 1,3-dipolar cycloaddition of C-phenyl-N-arylnitrones with N-phenylmaleimide*. Zh. Obshch. Khim., 1978. **48**(11): p. 2586-9.
13. Tufariello, J.J. *Nitrones*. 1984. Wiley.
14. Murray, R.W. and M. Singh, *Chemistry of dioxiranes*. 16. *A facile one step synthesis of C-aryl nitrones using dimethyldioxirane*. J. Org. Chem., 1990. **55**(9): p. 2954-7.
15. Chen, G., et al., *Excretion, metabolism and tissue distribution of a spin trapping agent, α -phenyl-N-tert-butyl-nitron (PBN) in rats*. Free Radical Res. Commun., 1990. **9**(3-6): p. 317-23.
16. Murahashi, S., et al., *Tungstate-catalyzed oxidation of secondary amines to nitrones. α -Substitution of secondary amines via nitron*, J. Org. Chem., 1990. **55**(6): p. 1736-44.
17. Coma, A. and P. Sema, *Chemoselective Hydrogenation of Nitro Compounds with Supported Gold Catalysts*. Science (Washington, DC, U. S.), 2006. **313**(5785): p. 332-334.
18. Coma, A., P. Concepcion, and P. Sema, *A different reaction pathway for the reduction of aromatic nitro compounds on gold catalysts*. Angew Chem Int Ed Engl, 2007. **46**(38): p. 7266-9.
19. Coma, A., P. Serna, and H. Garcia, *Gold catalysts open a new general chemoselective route to synthesize oximes by hydrogenation of α , β -unsaturated nitrocompounds with H_2* . J Am Chem Soc, 2007. **129**(20): p. 6358-9.
20. Coma, A., P. Serna, and H. Garcia, *Gold Catalysts Open a New General Chemoselective Route to Synthesize Oximes by*

- Hydrogenation of α,β -Unsaturated Nitrocompounds with H₂*. J. Am. Chem. Soc., 2007. **129**(20): p. 6358-6359.
21. Boronat, M., et al., *A Molecular Mechanism for the Chemoselective Hydrogenation of Substituted Nitroaromatics with Nanoparticles of Gold on TiO₂ Catalysts: A Cooperative Effect between Gold and the Support*. J. Am. Chem. Soc., 2007. **129**(51): p. 16230-16237.
22. Sema, P., M. Boronat, and A. Coma, *Tuning the behavior of Au and Pt catalysts for the chemoselective hydrogenation of nitroaromatic compounds*. Top. Catal., 2011. **54**(5-7): p. 439-446.
23. E.G. Janczen, C.A.E., E.R. Davis, *Organic Free Radicals*, ed. A.S.S.A.C. Society. Vol. 69. 1978, Washington D.C: ED. W.A. Prior.
24. Scott, G. and K.V. Smith, *Mechanisms of antioxidant action. Auto-synergistic behavior of nitrones*. Eur. Polym. J., 1978. **14**(1): p. 39-43.
25. Lee, K.J. and D.H. Kim, *Inhibition of thermolysin with nitrone-bearing substrate analogs: a new type of thermolysin inhibitors*. Bioorg. Med. Chem. Lett., 1998. **8**(4): p. 323-326.
26. Gothelf, K.V. and K.A. Jorgensen, *Asymmetric 1,3-Dipolar Cycloaddition Reactions*. Chem. Rev. (Washington, D. C.), 1998. **98**(2): p. 863-909.
27. Floyd, R.A., et al., *Nitrones as therapeutics*. Free Radical Biology and Medicine, 2008. **45**(10): p. 1361-1374.
28. Floyd, R.A., *Nitrones as therapeutics in age-related disease*. Aging Cell, 2006. **5**(1): p. 51-57.
29. Dondoni, A., et al., *Synthesis of N-benzyl nitrones*; Synth. Commun., 1994. **24**(18): p. 2537-50.

30. Hamer, J. and A. Macaluso, *Nitrones*. Chem. Rev., 1964. **64**(5): p. 473-95.
31. Melman, A., *The Chemistry of Hydroxylamines, Oximes and Hydroxamic Acids*. 2008, Chichester, UK, : (eds Z. Rappoport and J. F. Liebman), John Wiley & Sons, .
32. Kamm, O., Org. Synth., 2008. **1**: p. 445-447.
33. Buehler, E., *Alkylation of syn- and anti-benzaldoximes*. J. Org. Chem., 1967. **32**(2): p. 261-4.
34. Christensen, D. and K.A. Joergensen, *Oxidation of imines to nitrones by the permanganate ion*. J. Org. Chem., 1989. **54**(1): p. 126-31.
35. Englisch, M., A. Jentys, and J.A. Lercher, *Structure sensitivity of the hydrogenation of crotonaldehyde over Pt/SiO₂ and Pt/TiO₂*. J. Catal., 1997. **166**(1): p. 25-35.
36. Delbecq, F. and P. Sautet, *Competitive C:C and C:O adsorption of α,β unsaturated aldehydes on Pt and Pd surfaces in relation with the selectivity of hydrogenation reactions: a theoretical approach*. J. Catal., 1995. **152**(2): p. 217-36.
37. Coma, A., et al., *Transforming nonselective into chemoselective metal catalysts for the hydrogenation of substituted nitroaromatics*. J. Am. Chem. Soc., 2008. **130**(27): p. 8748-8753.
38. Yanira, C.R.L., *Reacciones tandem en mezclas de nitroaromáticos, aldehídos e hidrógeno con catalizadores de oro soportado* 2014, Universitat Politècnica de València: Valencia, Spain. p. 82.
39. Carretin, S., et al., *Gold Catalysts: Nanocrystalline CeO₂ increases the activity of Au for CO oxidation by two orders of magnitude*. Angew. Chem., Int. Ed., 2004. **43**(19): p. 2538-2540.

40. Beccat, P., et al., *Crotonaldehyde and methylcrotonaldehyde hydrogenation over platinum(111) and platinum-iron(Pt80Fe20)(111) single crystals*. J. Catal., 1990. **126**(2): p. 451-6.
41. Tauster, S.J., S.C. Fung, and R.L. Garten, *Strong metal-support interactions. Group 8 noble metals supported on titanium dioxide*. J. Am. Chem. Soc., 1978. **100**(1): p. 170-5.
42. Datye, A.K., et al., *Comparison of Metal-Support Interactions in Pt/TiO₂ and Pt/CeO₂*. Journal of Catalysis, 1995. **155**(1): p. 148-153.
43. Salama, T.M., et al., *X-ray absorption spectroscopic and electron paramagnetic resonance studies on the strong metal-support interaction of platinum supported on titania dispersed on silica*. J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1993. **89**(12): p. 2067-73.
44. Sarkany, J. and R.D. Gonzalez, *Support and dispersion effects on silica- and alumina-supported platinum catalysts. II. Effect on the carbon monoxide-oxygen reaction*. Appl. Catal., 1983. **5**(1): p. 85-97.
45. Jin, T., et al., *Infrared and x-ray photoelectron spectroscopy study of carbon monoxide and carbon dioxide on platinum/ceria*. J. Phys. Chem., 1987. **91**(23): p. 5931-7.
46. Rasko, J., *CO-induced surface structural changes of Pt on oxide-supported Pt catalysts studied by DRIFTS*. J. Catal., 2003. **217**(2): p. 478-486.
47. Boccuzzi, F., A. Chiorino, and E. Guglielminotti, *Effects of structural defects and alloying on the FTIR spectra of CO adsorbed on Pt/ZnO*. Surf. Sci., 1996. **368**(1-3): p. 264-269.
48. Macias Perez, M.C., C. Salinas Martinez de Lecea, and A. Linares Solano, *Platinum supported on activated carbon cloths*

Bibliografia

as catalyst for nitrobenzene hydrogenation. Appl. Catal., A, 1997.
151(2): p. 461-475.

***Capítulo 4. Reacciones de Hidrogenación Selectiva
de Grupos Nitroalcanos***

4.1. Procesos y Catalizadores Investigados en la Presente Tesis

Como se vio en la sección anterior, el acoplamiento reductivo de nitroalifáticos y/o nitrocicloalcanos con aldehídos empleando un catalizador de elevada actividad, como el platino, conduce a procesos con moderada selectividad a la nitrona debido a la reducción simultánea del aldehído. Como consecuencia de la falta de catalizadores quimioselectivos, se observa todavía el uso de agentes reductores estequiométricos como hidrosulfito de sodio,[1] hierro,[2] estaño [3] o zinc en hidróxido amónico[4], con la inevitable formación de, por lo menos, un mol de residuo por mol de producto deseado, sin que hasta el momento haya sistemas completamente heterogéneos que resuelvan este aspecto.

Por tal motivo, en esta sección se planteó el desarrollo de sistemas catalíticos heterogéneos activos y selectivos, para el acoplamiento reductivo con H_2 de compuestos nitroalifáticos y aldehídos que contienen grupos funcionales fácilmente reducibles, analizando los perfiles cinéticos de la reacción, optimización del catalizador y grado de regenerabilidad del mismo.

Dado que en estudios previos con nanopartículas de oro soportadas sobre titania se obtuvieron excelentes selectividades para reducir grupos nitro en presencia de otras funcionalidades (bajo condiciones de transferencia catalítica de hidrógeno); [5-7] se eligió el sistema Au/TiO_2 ,

para llevar a cabo la transformación de nitroalcanos a las correspondientes nitronas.

En este caso, queríamos comprobar si una adsorción selectiva del nitroalcano a través del grupo nitro sobre el TiO_2 y con un calor de adsorción no muy elevado, permitiría la hidrogenación selectiva a nitronas (ver apartado 6.2.2 para las condiciones de síntesis del catalizador). El análisis STEM de la muestra de Au/TiO_2 preparada (Figura 4.1) revela un número elevado de partículas de Au muy pequeñas (diámetro promedio $2.15 \text{ nm} \pm 0.67$), las cuales están homogéneamente distribuidas en la superficie del óxido de titanio.

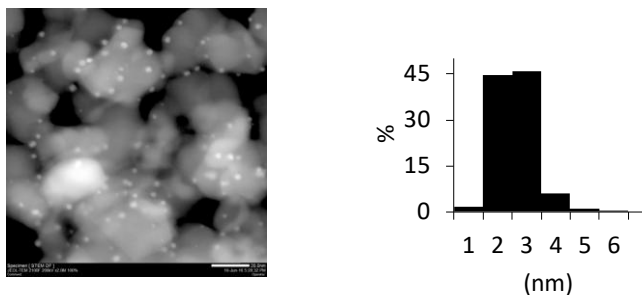


Figura 4.1. Imagen STEM y distribución del tamaño de partícula establecida a partir de las imágenes STEM para el catalizador Au/TiO_2 .

Como ya se ha visto en el Capítulo anterior, los primeros experimentos con el catalizador de oro soportado sobre titania para llevar a cabo el acoplamiento reductivo de nitrobenceno **1** y 5-metil furfural **5** fueron infructuosos (ver Tabla 3.2); ya que, a pesar de su selectividad para la hidrogenación de grupos nitro en presencia de grupos carbonilo, la limitada actividad del sistema Au/TiO₂ requiere mayor temperatura para disociar el hidrógeno, [8, 9] resultando en una baja selectividad a la nitrona **7** y obteniéndose, en cambio, altos rendimientos a imina **8**. [10]

Dado que de forma general, se ha visto que temperaturas de reacción elevadas implican menores selectividades a las nitronas, se decidió preparar catalizadores que fuesen activos a temperaturas de reacción menores, pero que mantuviesen la selectividad obtenida con los catalizadores de Au. Por esto, se prepararon catalizadores bimetálicos en los que combinamos el Au con otros metales más activos como Pt y Pd.

4.2. Acoplamiento de Nitrociclohexano, 5-metil furfural e H₂

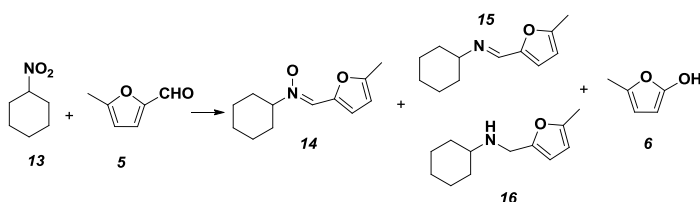
Se prepararon catalizadores dopados con trazas de Pt y Pd sobre 1% Au/TiO₂ (ver apartado 6.2.6 para la síntesis de estos materiales) y se estudió su comportamiento en el acoplamiento reductivo de nitrociclohexano **13** y 5-metil furfural **5** a 60 °C y 10 bar de presión de H₂. De acuerdo con los resultados catalíticos de la Tabla 4.1 donde se compara la actividad de los catalizadores monometálicos, Au/TiO₂ y Pt/C, con la de los sistemas bimetalicos, Pt-Au/TiO₂ y Pd-Au/TiO₂, los materiales bimetalicos que contienen Pt o Pd proporcionan elevadas velocidades de reacción, completándose ésta en tiempos significativamente menores que con el catalizador Au/TiO₂. Además, es importante resaltar que, contrario a lo que sucede con el catalizador Pt/C, los catalizadores bimetalicos sintetizados no dan productos de hidrogenación del aldehído, con lo que se mantiene intacta su selectividad al grupo C=O. Sin embargo, conforme se aumenta la cantidad de Pt o Pd incorporada al Au/TiO₂, la selectividad a nitrona **14** disminuye, debido a la potenciación de reacciones competitivas, que forman imina **15** y/o polimerizan.

Hay que señalar que el disolvente juega un papel fundamental en la reacción, ya que el uso de un disolvente no polar (tolueno), principalmente cuando se emplean catalizadores bimetalicos, potencia la ruta de formación de imina. Estos resultados sugieren que, sí la correspondiente hidroxilamina se está formando sobre el catalizador bimetalico, ésta reacciona más rápidamente con la ciclohexil amina para

formar la imina **17** que con el aldehído para formar la correspondiente nitrona **16**; mientras que con etanol ésta ruta de reacción se minimiza (para más detalles ver el Apartado 4.3.1).

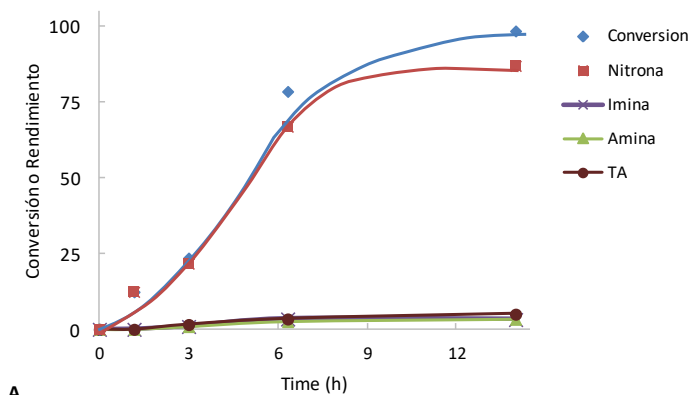
El empleo de un catalizador bimetálico dopado con 50 ppm de Pt-Au/TiO₂ mostró ser el más adecuado para potenciar la ruta hacia la nitrona, consiguiéndose una selectividad similar a la del catalizador de Au/TiO₂. La Figura 4.2 muestra el comportamiento del catalizador 50 ppm Pt-Au/TiO₂ en el acoplamiento reductivo de nitrociclohexano **13** y 5-metil furfural **5** a 60 °C y 10 bar de presión de H₂.

Tabla 4.1. Actividad catalítica de varios catalizadores para el acoplamiento reductivo de nitrociclohexano y 5-metil furfural

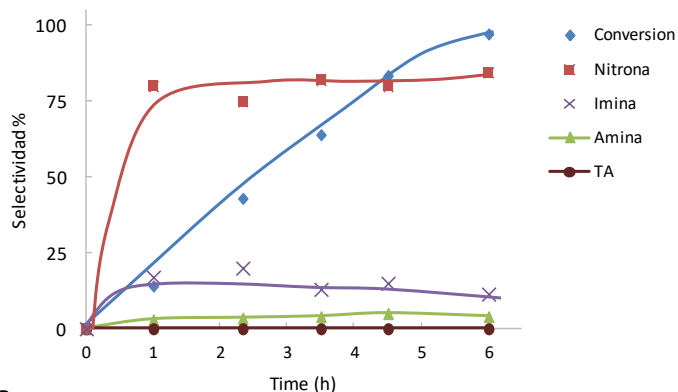


Catalizador ^[a]	Disolvente	Tiempo (h)	Conversión (%)	Selectividad (%)				
				14	15	16	TA	6
1% Au/TiO ₂	Etanol	14	99	90	3	3	4	0
50 ppm Pt-								
Au/TiO ₂	Etanol	6	97	85	11	4	0	0
100 ppm Pt-								
Au/TiO ₂	Etanol	5.5	99	42	32	10	13	2
50 ppm Pd-								
Au/TiO ₂	Etanol	9	99	71	21	3	5	0
0.2% Pt/C ^[b]	Tolueno	24	99	39	8	18	13	22
1% Au/TiO ₂	Tolueno	9	99	71	22	5	3	0
50 ppm Pt-								
Au/TiO ₂	Tolueno	8	95	16	79	5	0	0

TA: Amina Terciaria. a) Condiciones de reacción: 333 K y 10 bar de H₂. Composición de la alimentación (%mol): 6% nitrobutano, 3% 5-metil furfural, 0.5% p-xileno y 90.5% disolvente. El balance corresponde a pequeñas cantidades de productos no identificados. b) Condiciones de reacción: 313 K y 5 bar de H₂



A



B

Con formato: Justificado, Espacio
Antes: 0 pto, Después: 0 pto

Figura 4.2. Evolución de la conversión y rendimiento a productos con el tiempo de reacción durante la hidrogenación de nitrociclohexano y 5-metil furfural sobre a) Au/TiO_2 y b) 50ppm- Au/TiO_2 . Condiciones de reacción: 60°C, 10 bar, 100mg catalizador. Composición de la alimentación (%mol): 6% nitrociclohexano, 3% 5-metil furfural, 0.5% p-xileno y 90.5% etanol.

De estos resultados se puede confirmar un funcionamiento cooperativo en el sistema Pt-Au/TiO₂, mediante el cual, la incorporación de pequeñas cantidades de Pt permite incrementar la capacidad de disociación de H₂, manteniendo los excelentes niveles de quimio selectividad del Au/TiO₂ (85%). Este comportamiento puede atribuirse, en esencia, a la presencia de interfases Au-Ti como puntos de activación del grupo nitroalifático, mientras que el papel principal del Pt durante el proceso catalítico consiste en la generación de un número elevado de especies de H₂ activadas que permiten superar la limitación intrínseca mostrada por los catalizadores de oro.[10]

Hay que señalar que el disolvente juega un papel fundamental en la reacción, ya que el uso de un disolvente no polar (tolueno), principalmente cuando se emplean catalizadores bimetálicos, potencia la ruta de formación de imina. Estos resultados sugieren que, sí la correspondiente hidroxilamina se está formando sobre el catalizador bimetálico, ésta reacciona más rápidamente con la ciclohexil amina para formar la imina **17** que con el aldehído para formar la correspondiente nitrona **16**; mientras que con etanol ésta ruta de reacción se minimiza (para más detalles ver el Apartado 4.3.1).

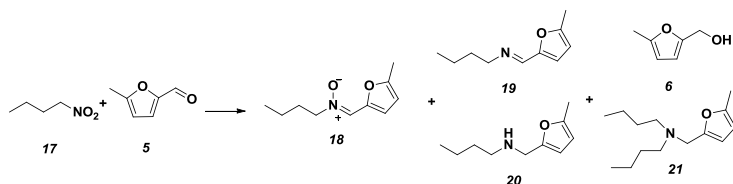
4.3. Acoplamiento de Nitrobutano, 5-metil furfural e H₂

Ampliando los resultados anteriores, se evaluaron los catalizadores de Pt-Au/TiO₂, Pd-Au/TiO₂, Au/TiO₂, y Pt/C para el acoplamiento reductivo de nitrobutano **17** y 5-metil furfural **5** empleando H₂ y bajo condiciones de reacción suaves. Los resultados catalíticos de la Tabla 4.2 muestran que, a pesar del significativo aumento de la velocidad de reacción (en etanol), de los catalizadores bimetalicos, la selectividad a la nitrona **18** es menor que la obtenida en el acoplamiento de nitrociclohexano **13** y 5-metil furfural **5**, debido a la potenciación en la formación de amina terciaria. Estos resultados sugieren que el efecto estérico de las moléculas involucradas juega un papel importante en la ruta de reacción predominante cuando se emplean catalizadores bimetalicos.

Por el contrario, el Au/TiO₂ mantiene su elevada selectividad a la nitrona **18** (90%), formando únicamente pequeñas cantidades de imina **19**, amina secundaria **20** y amina terciaria **21**. Los resultados con Au/TiO₂ sugieren que, sí la correspondiente hidroxilamina se está formando sobre el catalizador de oro, ésta reacciona rápidamente con el aldehído para formar la correspondiente nitrona **18** y más lentamente con la ciclohexilamina para formar la imina **19**.

Por último, los resultados de la Tabla 4.2 sugieren que el empleo de un disolvente orgánico (tolueno) favorece rutas de reacción, que en el sistema Au/TiO₂ en etanol son secundarias, lo cual se estudiará más ampliamente en el siguiente apartado.

Tabla 4.2. Actividad catalítica de varios catalizadores para el acoplamiento reductivo de nitrobutano y 5-metil furfural



Catalizador ^a	Disolvente	Tiempo (h)	Conversión (%)	Selectividad (%)				
				18	19	20	21	6
1%Au/TiO₂	Etanol	3.5	97	90	5	2	3	0
50 ppm Pt-								
Au/ TiO ₂	Etanol	1.5	95	57	8	10	25	0
50 ppm Pd-								
Au/ TiO ₂	Etanol	2	97	53	11	11	25	0
100ppm Pt-								
Au/TiO ₂	Etanol	3	99	46	16	13	23	0
0.2%Pt/C ^b	Etanol	6.5	90	50	10	10	0	30
1%Au/TiO₂	Tolueno	6	93	70	22	3	4	0
50 ppm Pt-								
Au/ TiO ₂	Tolueno	12	94	25	35	12	21	0
50 ppm Pd-								
Au/ TiO ₂	Tolueno	15	98	25	40	8	23	0

Con formato: Ninguno, Espacio Antes: 0 pto, Después: 0 pto, Agregar espacio entre párrafos del mismo estilo, No conservar con el siguiente, No conservar líneas juntas, Diseño: Claro

a) Condiciones de reacción: 333 K y 10 bar de H₂. Composición de la alimentación (%mol): 6% nitrobutano, 3% 5-metil furfural, 0.5% p-xileno y 90.5% disolvente y

b) Condiciones de reacción: 313 K y 5 bar de H₂. El balance corresponde a pequeñas cantidades de productos no identificados

Con formato: Fuente: Sin Negrita, Sin Superíndice / Subíndice

4.3.1. Efecto del disolvente en el Acoplamiento Reductivo de Nitrobutano, 5-metil furfural e H_2

En primer lugar se estudió la distribución de los productos formados durante la reacción de nitrobutano y 5-metil furfural a temperaturas y presiones de H_2 moderadas (60 °C, 10 bar), utilizando tolueno como disolvente. Con el objetivo de minimizar potenciales rutas de hidrogenación secundarias, se fijó una relación molar de nitroalifático a aldehído en el alimento de 2:1; y 100 mg de catalizador.[11]

La Figura 4.3 muestra la evolución de la *concentración molar de los reactivos y productos con el tiempo de reacción*, determinados por cromatografía de gases y espectrometría de masas. Los resultados indican una disminución gradual de la concentración molar de nitrobutano **17** y 5-metil furfural **5** que viene acompañada por la aparición de los productos nitrona **18**, imina **19**, amina secundaria **20** y amina terciaria **13** (ver esquema de la Tabla 4.2). El consumo de aldehído se corresponde en moles con la formación de nitrona **18**, imina **19**, amina secundaria **20** y amina terciaria **21**, todos ellos productos de condensación entre el carbonilo y productos de reducción del nitrobutano **17**. No se observa 5-metil furfural alcohol **6** ni algún otro producto de hidrogenación del aldehído, consistente con una hidrogenación quimioselectiva del compuesto nitroalifático sobre el catalizador de oro.

Como se puede observar en la Figura 4.3 el producto principal de condensación es la nitrona **18** cuya máxima concentración se alcanza después de 3 horas, cuando la conversión de nitrobutano **17** es aproximadamente 97 %. La cantidad de nitrona **18** que se observa durante todo el experimento, es aproximadamente un 68 % sobre la fracción de productos de condensación del aldehído, para un 99 % de conversión del mismo. Como se puede apreciar a partir de esta cinética, el nitrobutano **17** se hidrogena aproximadamente al doble de velocidad que el aldehído, ya que ambos se consumen prácticamente al mismo tiempo, aún cuando el nitrobutano se encuentra en exceso.

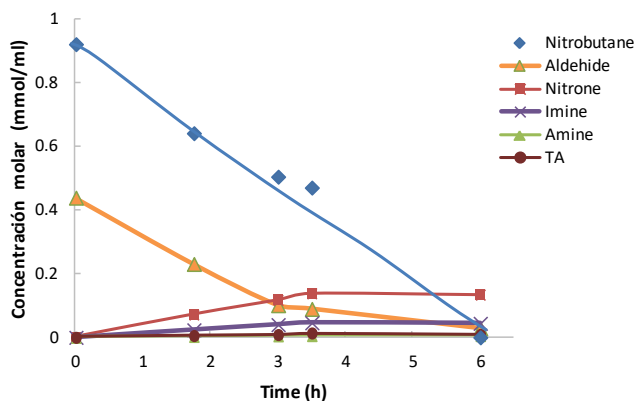


Figura 4.3. Concentraciones molares de la reacción de nitrobutano y 5-metil furfural en tolueno a 60 °C, 10 bar H₂ y 100 mg Au/TiO₂. Composición del alimento (%mol): 6% nitrobutano, 3% 5-metil furfural, 0.5% p-xileno y 90.5% tolueno.

En la Figura 4.4 se muestran los resultados del experimento anterior representados como rendimiento de nitrona **18**, imina **19**, amina secundaria **20** y amina terciaria **21** frente a la conversión del aldehído. En este tipo de análisis sólo se representa la fracción derivada del reactivo limitante, es decir, productos de condensación o hidrogenación del aldehído. Las *curvas rendimiento frente a conversión* son muy útiles para determinar el orden de las reacciones que dan lugar a la formación de cada producto. Por ejemplo, la curva correspondiente a la imina **19** muestra un rendimiento no nulo a este producto para conversiones de aldehído bajas y se incrementa linealmente hasta conversiones de un 94%. De acuerdo con estos resultados, la imina **19**

es un producto de reacción primario e inestable. Por el contrario, la amina secundaria **23** y terciaria **21** presentan rendimientos prácticamente nulos a conversiones de aldehído también bajas y su presencia aumenta ligeramente a conversiones mayores del 79%, coincidiendo con la caída en el rendimiento a imina **19**. La amina secundaria **20** y terciaria **21** son, por tanto, productos de reacción secundarios y estables.

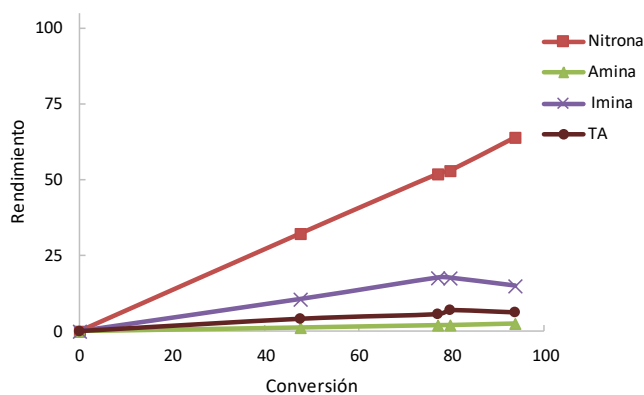


Figura 4.4. Distribución de productos de la reacción de nitrobutano y 5-metil furfural en tolueno a 60 °C, 10 bar H₂ y 100 mg Au/TiO₂. Composición del alimento (%mol): 6% nitrobutano, 3% 5-metil furfural, 0.5% p-xileno y 90.5% tolueno.

A continuación se presentan las curvas de *concentración molar frente a tiempo* (Figura 4.5) en las mismas condiciones de temperatura (60 °C), presión de H₂ (10 bar) y relación molar nitro/aldehído (2:1) que en el experimento anterior, pero utilizando etanol como disolvente y 100 mg de catalizador.

Al igual que ocurría cuando se utilizaba tolueno como disolvente, los únicos productos de reacción detectados fueron nitrona **18**, imina **19**, amina secundaria **20**, amina terciaria **21** y no se observa 5-metil furfuril alcohol **6**. Al final del experimento, cuando la conversión del grupo nitro es de aproximadamente 60 %, la cantidad de butil amina presente en el medio (que no ha reaccionado con el aldehído para formar un producto de condensación) es similar a la obtenida en tolueno para los mismos niveles de conversión. Por el contrario, los resultados muestran diferencias claras en la selectividad hacia los diversos compuestos de condensación, siendo la cantidad de nitrona **18** formada muy superior cuando el disolvente es etanol; correspondiente a una selectividad máxima de aproximadamente 90 % frente a 70 % en tolueno. La cantidad de amina secundaria **20** y terciaria **21** observadas son prácticamente nulas a lo largo de toda la reacción. Las rutas de formación de amina secundaria **20** y terciaria **21** se encuentran fuertemente inhibidas en este experimento, al existir un remanente importante de nitrobutano **17** al final del mismo, lo que sugiere que el efecto inhibitor descrito previamente para el nitrobenzeno puede hacerse extensivo a cadenas de nitroalifáticos. [10]

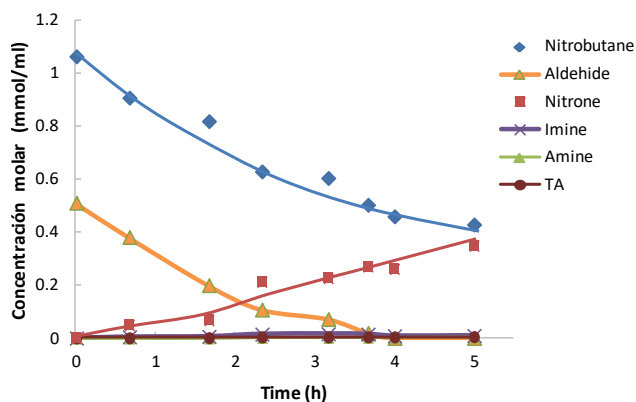


Figura 4.5. Concentraciones molares de la reacción de nitrobutano y 5-metil furfural en etanol a 60 °C, 10 bar H₂ y 100 mg Au/TiO₂. Composición del alimento (%mol): 6% nitrobutano, 3% 5-metil furfural, 0.5% p-xileno y 90.5% etanol.

En la Figura 4.6 se presentan las *curvas de rendimiento frente a conversión* de aldehído para la fracción de los productos derivados del mismo. De estos datos se infiere que la imina **19** y la nitrona **18** son productos primarios derivados de la condensación entre el nitrocompuesto y el aldehído, mientras que la amina secundaria **20** y la amina terciaria **21** son productos secundarios (inexistente a las conversiones de aldehído más bajas). Así pues, las curvas de reacción anteriores permiten inferir la siguiente ruta principal de reacción: nitrobutano → hidroxilamina + aldehído → nitrona → imina. La ligera caída de nitrona **18** a conversiones altas, acompañada de un aumento

casi proporcional del rendimiento a amina secundaria **20** y terciaria **21**, sugiere la existencia de una ruta alternativa de reacción nitrobutano \rightarrow n-butyl amina + aldehído \rightarrow imina \rightarrow amina secundaria + terciaria. Además, el carácter primario de la nitrona indicaría que la reducción del nitro para formar hidroxilamina es mucho más lenta que la reacción de condensación de la hidroxilamina con el aldehído.

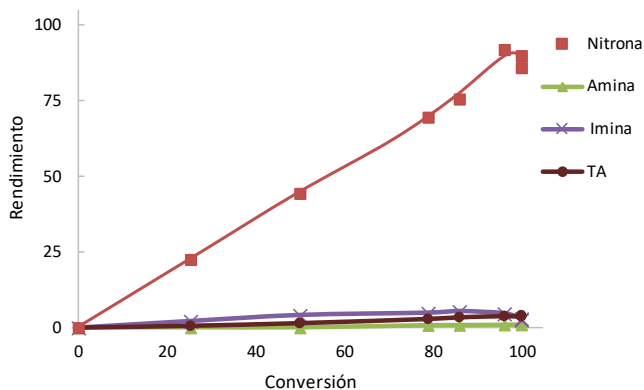


Figura 4.6. Distribución de productos de la reacción de nitrobutano y 5-metil furfural en tolueno a 60 °C, 10 bar H₂ y 100 mg Au/TiO₂. Composición del alimento (%mol): 6% nitrobutano, 3% 5-metil furfural, 0.5% p-xileno y 90.5% etanol.


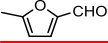

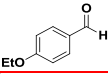




4.4. Acoplamiento Reductivo de diferentes Nitroalifáticos con el Catalizador de Au/TiO₂

Los resultados de reactividad anteriores nos indican una mayor selectividad del catalizador Au/TiO₂, por lo que se decidió ampliar su actividad catalítica en el acoplamiento de compuestos nitroalifáticos y aldehídos sustituidos con otras funcionalidades. A modo de resumen, la Tabla 4.3 muestra una comparativa de las selectividades obtenidas entre éste y el catalizador Pt/C. La diversidad de grupos funcionales mostrada en esta tabla permite asumir que el comportamiento del catalizador de oro en la reducción quimioselectiva de grupos nitroalifáticos es general, ofreciendo la posibilidad de sintetizar un elevado número de intermedios orgánicos con selectividades de buenas a moderadas.

Con formato: Sangría: Izquierda: 0 cm, Punto de tabulación: 3.66 cm, Izquierda

Tabla 4.3. Resumen de los resultados catalíticos en el acoplamiento reductivo de diversos nitro alifáticos y aldehídos sustituidos utilizando el catalizador de

Con formato: Fuente: 10 pto, Negrita

Nitro compuesto	Aldehído	Catalizador ^[a]	Conversión (%)	Selectividad (%)			
				N	I	A	OH
		1%Au/TiO₂	99	87	23	0	0
		0.2%Pt/C^[b]	97	55	17	10	18
		1%Au/TiO₂	97	77	18	5	0
		0.2%Pt/C^[b]	99	49	10	8	33
		1%Au/TiO₂	99	76	24	0	0
		0.2%Pt/C^[b]	94	46	7	16	19
		1%Au/TiO₂	93	67	17	6	5
		0.2%Pt/C^[b]	98	40	18	25	17

Código de campo cambiado

Tabla con formato

Código de campo cambiado

Código de campo cambiado

Código de campo cambiado

Código de campo cambiado

Código de campo cambiado

Código de campo cambiado

Código de campo cambiado

N: Nitrona, **I:** Imina, **A:** Amina Secundaria, **TA:** Amina Terciaria, **OH:** Alcohol. **a)** Condiciones de reacción: 353 K y 10 bar de H₂. Composición de la alimentación (%mol): 6% nitrobutano, 3% 5-metil furfural, 0.5% p-xileno y 90.5% etanol. El balance corresponde a pequeñas cantidades de productos no identificados. **b)** Condiciones de reacción: 313 K y 5 bar de H₂

Con formato: Punto de tabulación: 3.66 cm, Izquierda

4.5. Acoplamiento de Nitroalifáticos, Aldehídos lineales e H₂

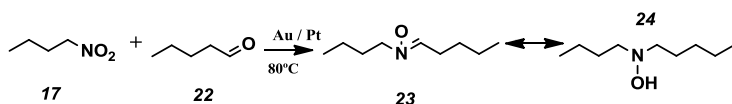
Mención especial requiere la reacción entre un nitroalcano y un aldehído alifático, como por ejemplo, nitrobutano **17** y valeraldehído **22**. En este caso, además de la nitrona **23** también se obtiene hidroxilamina secundaria **24** (ver Tabla 4.4). Los resultados obtenidos muestran que, el catalizador de oro es más selectivo a la nitrona **23** que el Pt/C y los catalizadores bimetalicos. Cabe destacar que, a pesar de que la selectividad a la nitrona **23** es muy similar en los catalizadores que contienen oro (mono o bimetalicos), la distribución de productos es fuertemente dependiente de la cantidad de Pt introducida al catalizador de [Au/TiO₂](#). Estos resultados son extensivos a aldehídos con cadenas alifáticas más largas (ej.: heptaldehído), lo cual sugiere que este tipo de sustratos no son tan sensibles a cambios en las propiedades superficiales metal-soporte como el caso de aldehídos aromáticos estudiado anteriormente. De acuerdo con los resultados de la Tabla 4.4 este comportamiento no se observa con nitroterbutano y valeraldehído **22**, posiblemente debido a una menor reactividad del nitro compuesto ocasionada por su inherente impedimento estérico.

Debido a la actividad anti cancerígena de la PVN (α -fenil terbutil nitrona) se hizo un esfuerzo considerable para sintetizar esta importante nitrona con los catalizadores de [Au/TiO₂](#) y Pt/C. Sin embargo, únicamente dopando el catalizador de Pt/C con Pb de acuerdo al

procedimiento de Siegriest [12] fue posible obtener cierta selectividad (40%) a la PBV nitrona (Tabla 4.5).

Tabla 4.4. Actividad catalítica de varios catalizadores para el acoplamiento reductivo de nitro alifáticos y aldehídos lineales

Tabla con formato





Nitro compuesto	Aldehído	Catalizador ^[a]	Conversión (%)	Selectividad (%)				
				21	22	I	A	TA
		1%Au/TiO ₂	97	82	11	0	0	7
		100ppm Pt- Au/ TiO ₂	94	65	13	0	0	22
		50 ppm Pt- Au/ TiO ₂	90	69	0	8	14	9
		50 ppmPd- Au/ TiO ₂	97	68	0	10	20	2
		0.2% Pt/C ^[b]	98	4	77	3	0	17
		1%Au/TiO ₂ ^[b]	95	10	7	18	31	30
		100ppmPt- Au/TiO ₂ ^[b]	97	8	5	35	21	27
		0.2%Pt/C ^[c]	95	26	45	7	18	4
		1%Au/TiO ₂ ^[b]	93	85	9	3	2	1
		50 ppm Pt- Au/TiO ₂ ^[b]	93	68	10	7	8	5
		0.2%Pt/C ^[c]	95	26	45	4	11	10

I: Imina, A: Amina Secundaria, TA: Amina Terciaria. a) Condiciones de reacción: 333 K y 10 bar de H₂. Composición de la alimentación (%mol): 6% nitro compuesto, 3% aldehído, 0.5% p-xileno y 90.5% tolueno. b) Composición de la alimentación (%mol):

6% nitro compuesto, 3% aldehído, 0.5% p-xileno y 90.5% etanol. c) Condiciones de reacción: 313 K y 5 bar de H₂. El balance corresponde a pequeñas cantidades de productos no identificados.

Tabla 4.5. Actividad catalítica de varios catalizadores para el acoplamiento reductivo de nitroterbutano y benzaldehído

Nitro compuesto	Aldehído	Catalizador ^[a]	Conversión (%)	Selectividad (%)		
				N	I	A
		0.2% Pb-Pt/C	96	40	40	20
		0.2% Pt/C	87	2	21	41
		1% Au/TiO ₂	83	0	39	14

N: Nitrona, **I:** Imina, **A:** Amina Secundaria. **a)** Condiciones de reacción: 353 K y 10 bar de H₂. Composición de la alimentación (%mol): 6% nitro compuesto, 3% aldehído, 0.5% p-xileno y 90.5% tolueno. Composición de la alimentación (%mol): 6% nitro compuesto, 3% aldehído, 0.5% p-xileno y 90.5% etanol. El balance corresponde a pequeñas cantidades de productos no identificados.

4.5.1. Acoplamiento de Nitrobutano, Valeraldehído e H₂ con el Catalizador de Au/TiO₂

A continuación se presenta un análisis detallado de la evolución de la concentración molar de los reactivos y productos con el tiempo de reacción del acoplamiento entre nitrobutano **17** y valeraldehído **22** a temperaturas y presiones de H₂ moderadas (80 °C, 10 bar), utilizando tolueno como disolvente y 100 mg de catalizador de Au/TiO₂.

Los resultados de la Figura 4.7 indican una disminución gradual de la concentración molar de nitrobutano **17** y valeraldehído **22** que viene

acompañada por la aparición de los productos nitrona **23**, hidroxilamina secundaria **24** y amina terciaria. Particularmente en esta reacción los únicos productos detectados son nitrona **23** e hidroxilamina secundaria **24**, no se observan productos de hidrogenación consecutiva como imina y amina secundaria. El consumo de aldehído se corresponde en moles con la formación de nitrona **23**, hidroxilamina secundaria **24** y amina terciaria, todos ellos productos de condensación entre el carbonilo y productos de reducción del nitrobutano **17**. Tampoco se observan productos de reducción del aldehído, lo que estaría de acuerdo con una hidrogenación quimioselectiva del compuesto nitroalifático sobre el catalizador de oro.

Como se puede observar en la Figura 4.8, el producto principal de condensación es la nitrona **23**, la cual alcanza su punto máximo de concentración a las 1.5 horas, cuando la conversión de nitrobutano **17** es aproximadamente 80 %. La cantidad de nitrona **23** que se observa es elevada durante todo el experimento, aproximadamente 82 % sobre la fracción de productos de condensación del aldehído para un 97 % de conversión del mismo. El nitrobutano **17** reacciona más rápidamente que el aldehído, ya que la totalidad del aldehído se consume sólo un poco antes que éste, aún cuando se encuentra en exceso.

Las rutas de formación secundarias de imina y amina secundaria, nuevamente se encuentran fuertemente inhibidas en este sistema, posiblemente por la existencia de un remanente importante de nitrobutano al final del mismo, que compite favorablemente por la

adsorción en los centros activos evitando las reacciones consecutivas de hidrogenación.[10]

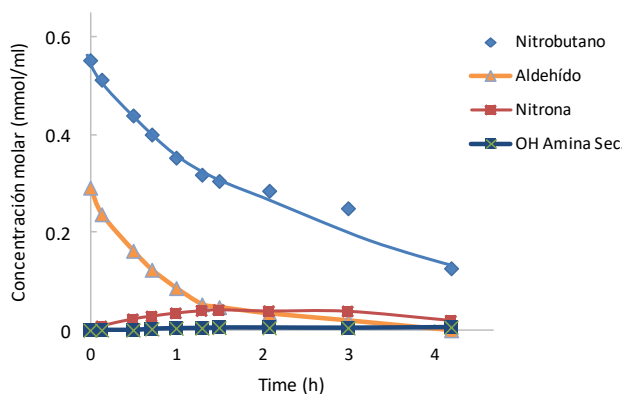


Figura 4.7. Concentraciones molares de la reacción de nitrobutano y valeraldehído en tolueno a 80 °C, 10 bar H₂ y 50 mg Au/TiO₂. Composición del alimento (%mol): 6% nitrobutano, 3% valeraldehído, 0.5% p-xileno y 90.5% tolueno.

En la Figura 4.8 se presentan las *curvas rendimiento frente a conversión* de aldehído para la fracción de los productos derivados del mismo. De estos datos se infiere que la nitrona **23** y la hidroxilamina secundaria **24** son productos primarios del valeraldehído **22**, mientras que el único producto secundario (inexistente a las conversiones de aldehído más bajas) es la amina terciaria. Así pues, las curvas de reacción anteriores permiten inferir la siguiente ruta principal de reacción: nitrobutano → n-butil amina + aldehído → nitrona ⇌

hidroxilamina secundaria. La exponencial caída de nitrona **23** a conversiones altas, coincide con un aumento casi proporcional del rendimiento a hidroxilamina secundaria **24** y amina terciaria, sugiriendo un desplazamiento del equilibrio que favorece la formación de hidroxilamina secundaria **24**.

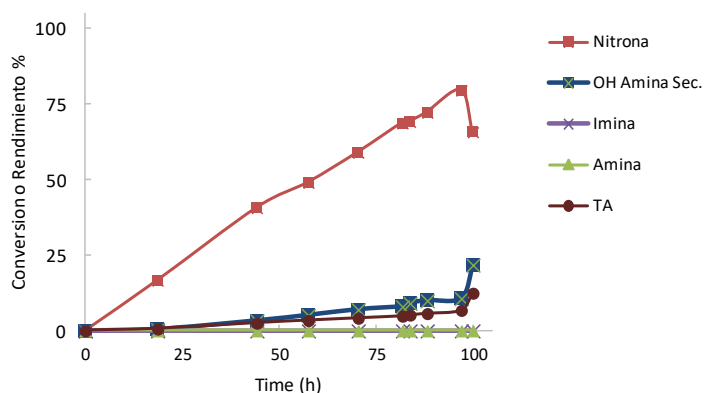


Figura 4.8. Distribución de productos de la reacción de nitrobutano y valeraldehído en tolueno a 80 °C, 10 bar H₂ y 50 mg Au/TiO₂. Composición del alimento (%mol): 6% nitrobutano, 3% 5-metil furfural, 0.5% p-xileno y 90.5% tolueno.

4.5.2. Acoplamiento de Nitrobutano, Valeraldehído e H₂ con el Catalizador de Pt/C

A continuación se presentan las curvas de *concentración molar frente a tiempo* (Figura 4.9) en las mismas condiciones de temperatura (80 °C), presión de H₂ (10 bar) y relación molar nitro/aldehído (2:1) que en el experimento anterior, utilizando tolueno como disolvente y 50 mg de catalizador Pt/C.

Se estudió la distribución de productos en la reacción de nitrobutano y valeraldehído **22** a temperaturas y presiones de H₂ moderadas. La Figura 4.9 muestra la evolución de la concentración molar de los reactivos y productos con el tiempo de reacción. Los resultados muestran diferencias claras en la selectividad hacia los diversos compuestos de condensación, siendo la cantidad de hidroxilamina secundaria **24** formada muy superior con el catalizador de Pt/C que la obtenida con el catalizador de Au/TiO₂. El principal subproducto de reacción es la amina terciaria y la cantidad de nitrona **23** e imina observadas son prácticamente nulas a lo largo de toda la reacción. Cabe resaltar que no se observan productos de reducción del aldehído como sucedía en presencia de aldehídos aromáticos.

Al final del experimento, cuando la conversión del grupo nitro es de aproximadamente el 98%, la cantidad de hidroxilamina secundaria **24**

representa una 77% de selectividad; y los subproductos de reacción son nitrona **23** y la amina terciaria con un 4% y 17%, respectivamente.

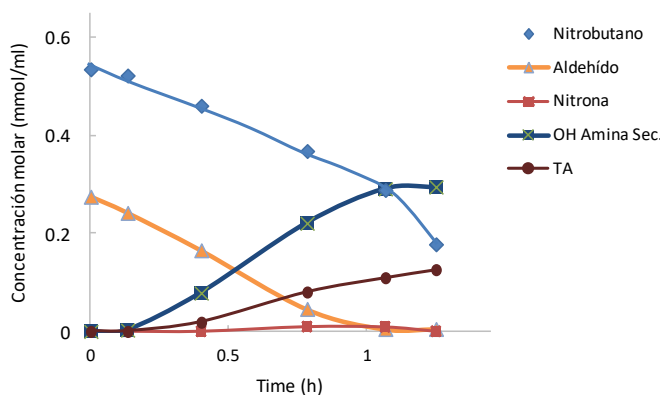


Figura 4.9. Concentraciones molares de la reacción de nitrobutano y valeraldehído en tolueno a 80 °C, 10 bar H₂ y 50 mg Pt/C. Composición del alimento (%mol): 6% nitrobutano, 3% valeraldehído, 0.5% p-xileno y 90.5% tolueno.

En la Figura 4.10 se presentan las *curvas rendimiento frente a conversión* de aldehído para la fracción de los productos derivados del mismo. De estos datos se infiere que la hidroxilamina secundaria **24** es el único producto primario del valeraldehído **22**, mientras que la nitrona **23** y la amina terciaria aparecen como productos secundarios (inexistente a las conversiones de aldehído más bajas). La exponencial caída de la hidroxilamina secundaria **24** y la nitrona **23** a conversiones

altas, coincide con un aumento casi proporcional del rendimiento a amina terciaria.

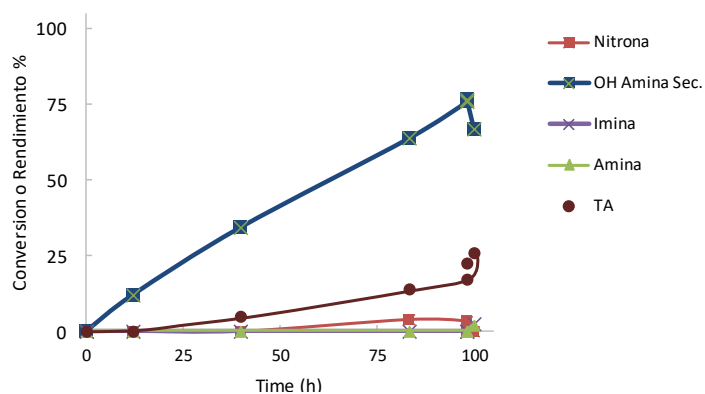


Figura 4.10. Distribución de productos de la reacción de nitrobutano y valeraldehído en tolueno a 80 °C, 10 bar H₂ y 50 mg Pt/C. Composición del alimento (%mol): 6% nitrobutano, 3% 5-metil furfural, 0.5% p-xileno y 90.5% tolueno.

4.6. Estudios de Regenerabilidad del Au/TiO₂

El comportamiento catalítico del sistema Au/TiO₂ a lo largo de sucesivas reutilizaciones se estudió para el acoplamiento reductivo de nitrociclohexano **13** y 5-metil furfural **5** (ver apartado 6.6.3 para procedimiento experimental). Después de cada recuperación del catalizador no se detectó lixiviado de oro en las aguas de lavado, ni disminución en el contenido de metal en la muestra de Au/TiO₂.

En una primera reutilización del catalizador, para muestras sometidas solamente a un lavado con etanol y secado a 100°C no se observó recuperación de actividad. No obstante, es posible recuperar prácticamente la actividad del catalizador inicial a través de una calcinación a 400°C, lo que sugiere el envenenamiento de los centros activos por algunos compuestos pesados. Después de tratar la muestra a 400°C, el rendimiento a nitrona **14** disminuye ligeramente. A partir del segundo reuso del catalizador, la actividad y selectividad se mantienen respecto al material original a tiempos ligeramente superiores (Figura 4.11).

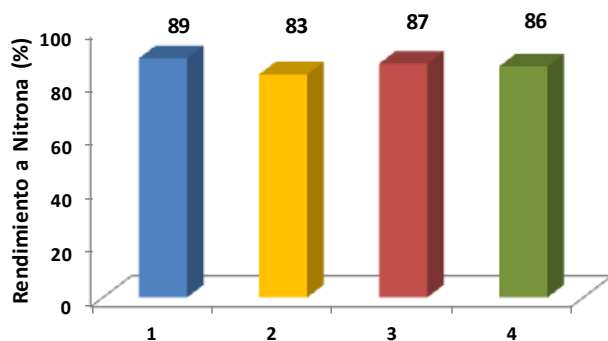


Figura 4.11. Actividad del catalizador Au/TiO₂ en el acoplamiento reductivo de nitrociclohexano y 5-metil furfural después de tres ciclos de reacción. Condiciones de reacción: 60°C, 10 bar, 100 mg catalizador. Composición de la alimentación (%mol): 6% nitrociclohexano, 3% 5-metil furfural, 0.5% p-xileno y 90.5% etanol.

4.7. Reactividad de Dobles enlaces y Grupos Nitro sobre Catalizadores Metálicos de Pt/C y Au/TiO₂

La alta quimioselectividad observada para el catalizador Au/TiO₂, en el caso de compuestos nitroaromáticos, se debe a un efecto cooperativo entre el oro y el soporte que dan lugar a una adsorción selectiva del grupo nitro frente a otros grupos funcionales reducibles. [5] Más aún, en apartados anteriores se ha mostrado que la selectividad del catalizador Au/TiO₂ en la hidrogenación de nitroalifáticos es muy superior a la de los sistemas con estructura controlada de Pt/C o Pd/C. Por tal motivo surge la necesidad de explorar el mecanismo de interacción de los centros activos de los catalizadores metálicos en presencia de diferentes grupos funcionales fácilmente reducibles. Para ello, se estudió la reactividad de estos catalizadores en condiciones de adsorción competitiva para los sistemas nitrobenceno-estireno y nitrobutano-estireno.

La Figura 4.12 representa la evolución de la conversión de estireno frente a la de nitrobenceno en condiciones de adsorción competitiva, utilizando los catalizadores Pt/C y Au/TiO₂. A la vista de los resultados, con el catalizador de Au/TiO₂, parece evidente que mientras existe nitrobenceno en el medio se evita la reducción del doble enlace. En el caso de Pt/C esta velocidad de desaparición del estireno es mayor que la observada con Au/TiO₂. Sin embargo, la hidrogenación del nitrobenceno sigue siendo la ruta predominante; ya que no hay una importante reducción del doble enlace hasta un consumo de más del 90% del nitrobenceno, lo que permite obtener excelentes rendimientos a

nitronas provenientes del acoplamiento reductivo de un nitro aromático y aldehído.

Un experimento equivalente empleando un nitro alifático, como el nitrobutano **17**, en presencia de estireno (ver Figura 4.12) muestra una velocidad de desaparición del estireno mucho mayor con el catalizador de Pt/C que la obtenida con el nitroaromático. En cambio, en el mismo experimento con Au/TiO₂ la velocidad de hidrogenación del nitrobutano **17** es significativamente superior a la del doble enlace. Este comportamiento es similar al obtenido en la adsorción competitiva con nitrobenceno-estireno-Au/TiO₂, sugiriendo que la quimioselectividad observada con Au/TiO₂ para formar nitronas alifáticas también podría ser explicada sobre la base de una adsorción preferencial del grupo NO₂ sobre la adsorción del doble enlace. [10]

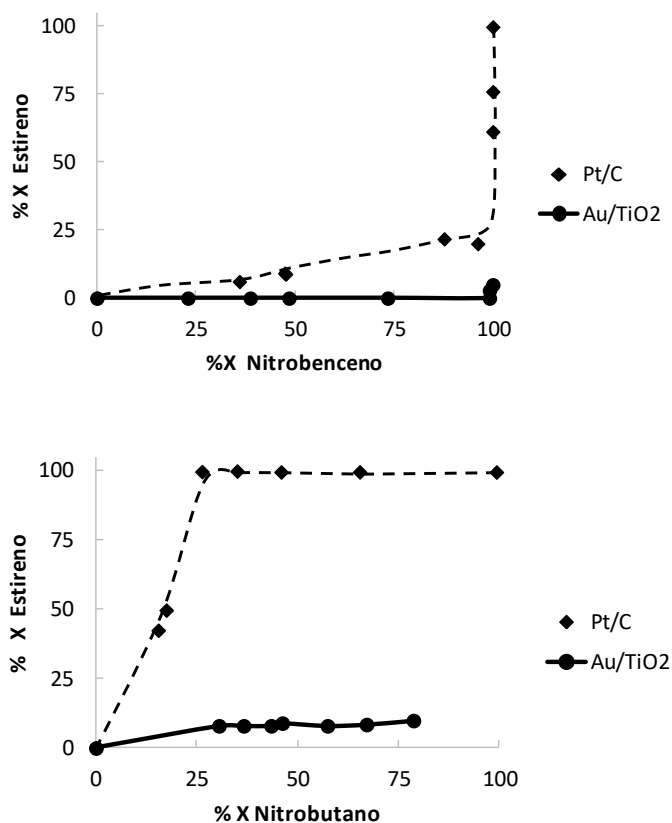


Figura 4.12. Evolución de la conversión de estireno y nitro compuestos en términos de reactividad competitiva (composición equimolecular) usando Au/TiO₂ y Pt/C. Composición de la alimentación: 4.25% nitro compuesto, 4.25% estireno, 0.005% o-xileno, 91.495% etanol. Condiciones de reacción Au/TiO₂: 353K, 10 bar H₂ y 100mg 1%Au/TiO₂. Condiciones de reacción Pt/C: 313K, 5 bar H₂ y 50mg 1%Pt/C.

4.8. Conclusiones

De los resultados mostrados en el presente capítulo se puede concluir que:

- El empleo de un nanopartículas de Au soportadas en TiO_2 , permite obtener altas quimio selectividades a temperatura y presión moderadas, para el acoplamiento reductivo de nitroalcanos con aldehídos e H_2 .
- En el caso de la reacción entre un nitroalifático y un aldehído lineal; se ha mostrado que el empleo de Pt/C permite obtener elevada selectividad a la hidroxilamina secundaria; mientras que con Au/ TiO_2 , la reacción se dirige a la formación de la nitrona alifática.
- El catalizador de Au/ TiO_2 utilizado se puede recuperar y regenerar fácilmente, manteniendo altos niveles de selectividad y actividad tras varios ciclos de reacción.

Bibliografía

1. Kovar, R.F. and F.E. Arnold, *Ethynyl-substituted aromatic ortho diamines*. 1976, United States Dept. of the Air Force, USA . p. 6 pp.
2. Suchy, M., P. Wintemitz, and M. Zeller, *Preparation of 3-(2,6-dioxo-1-pyrimidinyl)benzoate esters and herbicidal formulations containing them*. 1991, Ciba-Geigy A.-G., Switz . p. 84 pp.
3. Butera, J.A. and J.F. Bagli, *Preparation of N-heteroaralkyl-substituted 1-aryloxy-2-propanolamines as antiarrhythmics*. 1991, American Home Products Corp., USA . p. 41 pp.
4. Burawoy, A. and J.P. Critchley, *Electronic spectra of organic molecules and their interpretation. V. Effect of terminal groups containing multiple bonds on the K bands of conjugated systems*. Tetrahedron, 1959. **5**: p. 340-51.
5. Boronat, M., et al., *A Molecular Mechanism for the Chemoselective Hydrogenation of Substituted Nitroaromatics with Nanoparticles of Gold on TiO₂ Catalysts: A Cooperative Effect between Gold and the Support*. J. Am. Chem. Soc., 2007. **129**(51): p. 16230-16237.
6. Santos, L.L., P. Sema, and A. Coma, *Chemoselective Synthesis of Substituted Imines, Secondary Amines, and β -Amino Carbonyl Compounds from Nitroaromatics through Cascade Reactions on Gold Catalysts*. Chem. - Eur. J., 2009. **15**(33): p. 8196-8203, S8196/1-S8196/7.
7. Coma, A., P. Serna, and H. Garcia, *Gold catalysts open a new general chemoselective route to synthesize oximes by hydrogenation of α,β -unsaturated nitrocompounds with H₂*. J Am Chem Soc, 2007. **129**(20): p. 6358-9.
8. Shimizu, K.-i., et al., *Chemoselective Hydrogenation of Nitroaromatics by Supported Gold Catalysts: Mechanistic*

- Reasons of Size- and Support-Dependent Activity and Selectivity*. J. Phys. Chem. C, 2009. **113**(41): p. 17803-17810.
9. Sema, P., M. Boronat, and A. Coma, *Tuning the behavior of Au and Pt catalysts for the chemoselective hydrogenation of nitroaromatic compounds*. Top. Catal., 2011. **54**(5-7): p. 439-446.
 10. Coma, A. and P. Sema, *Chemoselective Hydrogenation of Nitro Compounds with Supported Gold Catalysts*. Science (Washington, DC, U. S.), 2006. **313**(5785): p. 332-334.
 11. Yanira, C.R.L., *Reacciones tandem en mezclas de nitroaromáticos, aldehídos e hidrógeno con catalizadores de oro soportado* 2014, Universitat Politècnica de València: Valencia, Spain. p. 82.
 12. Siegrist, U., et al., *The selective hydrogenation of functionalized nitroarenes: new catalytic systems*. Chem. Ind. (Dekker), 1998. **75**(Catalysis of Organic Reactions): p. 207-219.

Capítulo 5. Eliminación de Trazas de Etileno a baja temperatura

5. Etileno

El Etileno (C_2H_4) es una hormona natural de maduración de las plantas que tiene numerosos efectos en el crecimiento, desarrollo y almacenamiento de muchas frutas, vegetales y cultivos ornamentales.[1] Entre sus fuentes se pueden incluir cultivos adyacentes, emisiones de automóviles, plásticos, humo y luces fluorescentes. La principal fuente natural de etileno son las emisiones provenientes de todo tipo de vegetación; ya que éste es producido por casi todas las plantas vasculares. Es fisiológicamente activo en concentraciones extremadamente bajas en el rango de partes por millón (ppm) a partes por mil millones (ppb) y actúa positivamente en condiciones controladas como agente de maduración; aunque, por el contrario, incluso pequeñas cantidades de etileno durante el transporte y almacenamiento causan un deterioro más rápido de productos frescos; además, muchas plantas presentan una mayor producción de etileno durante la maduración como una respuesta general al estrés del medio ambiente;[2] ya que incluso después de la cosecha, las frutas, verduras y flores, continúan con sus procesos bioquímicos, incluyendo la maduración y generación de etileno.

Como ya se mencionó anteriormente, el etileno induce el ablandamiento acelerado y maduración de frutos durante el transporte y almacenamiento. Esto acorta la vida post-cosecha y acelera el

deterioro. Se ha estimado que los efectos nocivos del etileno en frutas, hortalizas y ornamentales provocan importantes pérdidas de producto (tan alto como 10–80-2%),[3] con lo que continúa siendo un incentivo para la investigación el desarrollo de herramientas para mitigar su impacto. Una de las maneras más fáciles para evitar la influencia perjudicial de etileno en cultivos perecederos y así prolongar su vida de almacenamiento, es su eliminación del ambiente de almacenamiento y manipulación.

La eliminación de etileno de la atmósfera que rodea los productos sensibles al etileno es uno de los principales retos en el manejo pos cosecha de productos perecederos para potenciar al máximo su frescura, calidad y caducidad. El reto es todavía mayor, sí se tiene en cuenta que investigaciones recientes sitúan el umbral para la actividad fisiológica por debajo de 0,01 ppm de etileno, con una media máxima y máximos efectos a 0,1 ppm y de 1 a 10 ppm, respectivamente. [4, 5]

5.2. Enfoques para la Eliminación de Etileno

Por esta razón, se han desarrollado varias estrategias para proteger los productos post cosecha de los efectos perjudiciales de etileno, éstos se pueden clasificar en dos grandes grupos. El primero incluye las técnicas a nivel de planta para inhibir la síntesis de etileno y su acción mediante aproximaciones genéticas y químicas. La segunda estrategia consiste en la eliminación de etileno en los puntos de almacenamiento y transporte por oxidación o por adsorción del mismo (ver Figura 5.1). En el segundo enfoque, el proceso de combustión catalítica, mediante el cual se oxida C_2H_4 a CO_2 y H_2O sería ideal. Sin embargo, hasta ahora las condiciones de operación requeridas para llevar a cabo la combustión catalítica ($T > 300^\circ C$ y suficiente contenido de O_2), [6] lo convierten en el proceso con el mayor coste energético y además, los catalizadores, conocidos hasta el momento, que efectúan la oxidación completa de etileno presentan actividad insuficiente y baja estabilidad cuando se operan a baja temperatura. [7-9]

En cambio, la adsorción de etileno se presenta como una técnica de separación más sostenible en términos económicos, ya que tiene la ventaja de obtener los mejores resultados de separación cuando se trabaja a baja temperatura.

Por tal motivo, este proyecto ~~esta investigación~~ se centra en la eliminación de etileno a baja temperatura, mediante la técnica de adsorción con materiales zeolíticos intercambiados con un metal de transición. A continuación se describirán los conceptos y antecedentes

más representativos del empleo de zeolitas como adsorbedores de etileno.

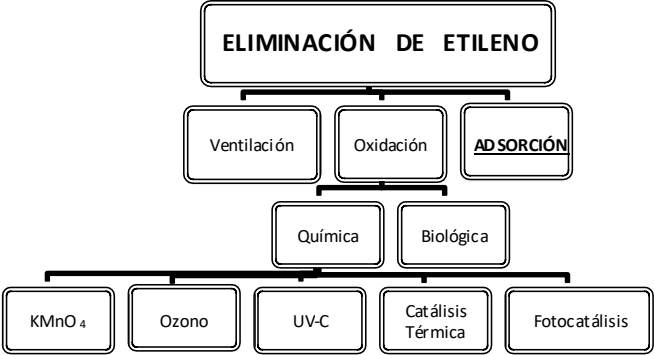


Tabla con formato

Figura 5.1. Principales métodos de eliminación de Etileno.

Con formato: Fuente: 10 pto

Con formato: Centrado, Espacio
Antes: 0 pto, Después: 0 pto

Con formato: Fuente: 10 pto

Con formato: Fuente: 10 pto, Negrita,
Español (España, internacional)

Con formato: Fuente: 10 pto, Negrita

5.3. Adsorción y Antecedentes del empleo de Zeolitas como Adsorbedores de Etileno

Se entiende por *adsorción*, el proceso por el cual las moléculas de un gas son retenidas en la superficie de un sólido.[10] Así, el sólido es el adsorbente, mientras que el gas retenido es el adsorbato. Hay que distinguir entre fisisorción y quimisorción. Por un lado, la fisisorción se caracteriza por el bajo calor de adsorción involucrado, y la ausencia de energía de activación debido a que no hay reacción química. Mediante la fisisorción las moléculas de gas quedan retenidas por fuerzas atractivas, del tipo Van der Waals, dipolo-dipolo o dipolo-dipolo inducido, generalmente. Por otro lado, durante un proceso de quimisorción el calor liberado es alto, ya que existe reacción química con la consiguiente energía de activación asociada.

Debido a la gran capacidad que tienen las zeolitas para la adsorción de compuestos orgánicos volátiles (VOC) a concentraciones inferiores a partes por millón, los estudios para adsorción y separación olefinas-parafinas se han orientado a su empleo como tamices moleculares y en adsorciones selectivas.

De éstos, *los adsorbentes selectivos* han sido los más estudiados, y se basan en la adsorción preferencial de la olefina que, como ya se ha mencionado en el apartado 1.5.2, puede mejorarse mediante la incorporación de especies metálicas, típicamente Ag y Cu. Entre estos adsorbentes, las faujasitas intercambiadas con Ag, como AgX y AgY, han sido ampliamente estudiadas, [11-13] ya que permiten la formación de

complejos π , relativamente estables con la olefina (quimisorción), mientras las parafinas sólo se adsorben por fuerzas de van der Waals (fisisorción).

En este sentido, Yang et al.[14] sintetizaron muestras de $\text{AgNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{AgNO}_3/\text{SiO}_2$ y $\text{AgNO}_3/\text{MCM-41}$ mediante impregnación a volumen de poro con el fin de adsorber etileno a 70°C , demostrando que la superficie química del sustrato empleado juega un papel muy importante en la adsorción de etileno. Concluyendo que la superficie de silicio provee la mayor capacidad de adsorción de etileno debido a su baja acidez de Lewis y por lo tanto, los átomos de Ag en este adsorbente presentan una mayor capacidad de formar complejos π con las olefinas.

Guo Xinwen et al.[15] demostraron que empleando AgNO_3/NaY y AgNO_3/HY como adsorbentes se lograba eliminar trazas de etileno de corrientes de CO_2 debido a la formación de complejos π entre el etileno y los sitios activos Ag^+ , logrando superar la adsorción competitiva existente entre el CO_2 y C_2H_4 . Hengrasmee et al.[16] investigaron que la adsorción de etileno puede ser modificada mediante el empleo de surfactantes catiónicos en la zeolita NaY, obteniendo la mayor adsorción de etileno, $111.19 \text{ cm}^3/\text{g}$, a 0°C con bromuro de fenil trimetil amonio como surfactante.

Cuando las zeolitas se utilizan como *tamices moleculares*, el mecanismo de acción se basa en la exclusión de uno de los componentes basado en criterios de tamaño. Para separaciones olefina-parafina, todavía no se encuentran disponibles comercialmente adsorbentes con propiedades de tamices moleculares, debido a la

diferencia tan pequeña que existe entre los diámetros cinéticos de C_2H_4/C_2H_6 ; 4.163 y 4.433 Å, respectivamente.[17, 18] A pesar de ello, numerosos procesos de separación olefina-parafina han sido patentados; Xie et al describió el uso de soportes como la zeolita 4A, zeolita X, zeolita Y, alúmina y sílice intercambiados con sales de Cu y Ag para eliminar etano y/o CO de corrientes de etileno.[19] Yang et al modeló el comportamiento de la separación de etileno de corrientes de mezclas gaseosas empleando sales de Cu y Ag soportadas sobre sílice, alúmina, MCM-41, zeolita 4A, carbones y resina Amberlyst 35. [20] Lee et al. [21] encontraron que, nanoesferas de carbono impregnadas con Pd podrían emplearse para adsorber trazas de etileno (64, 230 y 453 ppm) de cámaras de almacenamiento a condiciones normales de temperatura y presión. Sonia et al mostraron un comportamiento excepcional de adsorción preferencial de etileno sobre etano en la zeolita A intercambiada con Ag debido a una exclusión por tamaños de esta última.[17]

Estos ejemplos nos muestran que, las zeolitas intercambiadas pueden ser una alternativa viable para la adsorción de etileno a bajas concentraciones. A pesar de las numerosas investigaciones realizadas, pocos estudios discuten a detalle sobre el mecanismo de adsorción, el efecto que pudiera ejercer la concentración de etileno sobre la capacidad de adsorción o la influencia que otras moléculas pudieran tener en la competencia por los sitios activos (como H_2O y/o CO_2).

Debido a esta escasez de información cuantitativa y de estudios comparativos entre diferentes adsorbedores de etileno, su empleo

como adsorbentes en aplicaciones hortícolas, es limitada. Ya que, el efecto de dichas variables influiría de manera considerable en la elección del material adsorbente empleado a nivel comercial. En el presente trabajo, se ha llevado a cabo una primer aproximación al problema, investigando la influencia de la estructura zeolítica y la concentración de especies activas para la adsorción de etileno a bajas concentraciones, empleando adsorbentes Ag-zeolita.

5.4. Estructuras Zeolíticas empleadas en la Eliminación de trazas de Etileno

Las especies activas empleadas para adsorber etileno, son Ag^+ y Cu^+ . Sin embargo, debido a la baja estabilidad química del Cu^+ , éste puede ser fácilmente oxidable a Cu^{2+} en presencia de O_2 y perder su capacidad de adsorción. Dado que la Ag^+ , es el único catión monopositivo que permite formar especies mononucleares con relativa estabilidad en agua (no ocurre la hidrólisis),[22] y obtener, con cierta facilidad, un intercambio estequiométrico a partir de una solución acuosa, en este apartado se describe el estudio de algunos factores que pueden influir en la capacidad de adsorción de **trazas** de C_2H_4 a baja temperatura **(0°C)**, empleando como adsorbentes zeolitas intercambiadas con Ag (ver síntesis y en el apartado 6.3-6.5).

Para ello, se han utilizado estructuras zeolíticas que podrían ser obtenidas comercialmente con poros accesibles a través de ventanas de

Con formato: Fuente: 12 pto, Sin Resaltar

Con formato: Fuente: 12 pto

Con formato: Fuente: 12 pto

8, 10 y 12 átomos de oxígeno (diámetro de poro o ventana entre 4 y 7 Å), que permitirían la difusión del etileno con diámetro cinético en el rango de 4.13-4.23 Å.[23, 24] A continuación se muestran las estructuras y tamaño de poro de las diversas zeolitas empleadas:

Tabla 5.1. Parámetros estructurales de las zeolitas empleadas


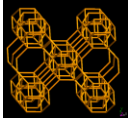

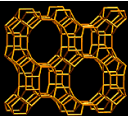
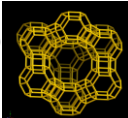
<u>Tipo de Zeolita</u> <u>Red</u>		Tamaño de los canales (Å)	Catión de compensación carga	<u>Estructura cristalina</u>
CHA	SSZ-13 SAPO-34	3.7 x 3.7	Na	
AEI	SSZ-39	3.8 x 3.8	Na	
LTA	ITQ-29 5A	4.1 x 4.1	Na Ca	
<u>MOR</u>	<u>Mordenita</u>	6.5 x 7	Na	
FAU	Y	7.4 x 7.4	Na	

Tabla con formato

Con formato: Fuente: 10 pto, Negrita

Con formato: Fuente: 10 pto, Negrita

Con formato: Interlineado: sencillo

Con formato: Fuente: 10 pto, Negrita

Con formato: Espacio Antes: 0 pto, Después: 0 pto, Interlineado: sencillo

Con formato: Fuente: 10 pto, Negrita, Español (España, internacional)

Con formato: Fuente: 10 pto, Negrita

Con formato: Fuente: +Cuerpo, 12 pto

Las zeolitas microporosas con Ag se prepararon por el método de intercambio iónico, en el cual, los cationes de compensación de carga (Na^+ , Ca^{2+}) en posiciones extra-red de las zeolitas son sustituidos parcialmente por los iones de Ag^+ de una disolución acuosa de nitrato de plata, AgNO_3 , (ver detalles sobre la síntesis en el Apartado 6.5). La zeolita resultante con los iones de plata intercambiados recibe el nombre de "Ag-SS13", "Ag-5A", "Ag-Y", "Ag-MOR", "Ag-ITQ29" y "Ag-SSZ39", haciendo referencia a la zeolita que se emplea como soporte.

1.1.1.1.5.4.1. Análisis Estructural de las Especies Metálicas formadas

Con formato: Nivel 3, Sangría:
Izquierda: 0.25 cm, Sangría francesa:
1.25 cm, Esquema numerado + Nivel: 3
+ Estilo de numeración: 1, 2, 3, ... +
Iniciar en: 1 + Alineación: Izquierda +
Alineación: 1.27 cm + Sangría: 2.16
cm

Las zeolitas tipo –CHA,–LTA,–AEI y –FAU se caracterizaron por análisis termogravimétrico, y se determinó la temperatura de descomposición del AgNO_3 en atmósfera de N_2 (ver detalle de procedimiento experimental en el apartado 6.7.2). La Figura 5.2 muestra la curva resultante del análisis DTA/TGA de la muestra $\text{AgNO}_3/\text{SSZ-13}$, como un ejemplo de comportamiento reproducible de los materiales sintetizados. En ella se observa un pico intenso alrededor de 100°C en la curva TGA, que se asocia a la eliminación del agua adsorbida y un pico ancho alrededor de 360°C que podría atribuirse a la descomposición del AgNO_3 . [25] De este análisis se desprende que a una temperatura de operación mayor de 400°C , la sal de Ag soportada en SSZ-13 descompone completamente [15]. Dado que múltiples estudios

muestran que, la posición y el estado de oxidación de los cationes, dependen en gran medida de las condiciones de deshidratación de la muestra, lo que disminuye la capacidad de adsorción conforme el tratamiento es más agresivo y consecutivamente la concentración de especies Ag^+ , [26-29] dicho tratamiento no es el más apropiado para nuestras muestras. Por lo que se eligió un tratamiento térmico que nos permita minimizar la cantidad de especies Ag^+ reducidas. Dicho pretratamiento fue en flujo de nitrógeno a 350°C ; este procedimiento, deja especies de plata reducida en los canales de la zeolita como se podrá ver más adelante en la caracterización por UV-Vis y XPS.

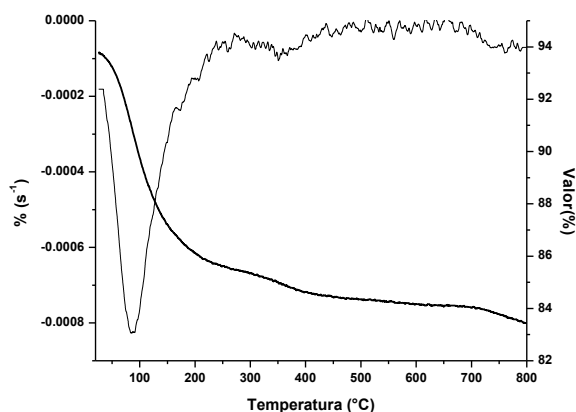


Figura 5.2. Análisis termogravimétrico (DTA/TGA) en atmósfera de N_2 de la muestra $\text{AgNO}_3/\text{SSZ-13}$ a 800°C .

Con el fin de comprobar la estabilidad estructural de las muestras obtenidas, se caracterizaron por Difracción de Rayos X (XRD). La similitud de los difractogramas de las zeolitas antes y después del intercambio permite concluir que la estructura de las zeolitas se mantiene intacta tras el método de intercambio iónico. La Figura 5.3 muestra los difractogramas de las zeolitas modificadas, no se observándose picos de difracción característicos de la plata metálica ($2\theta=38.1, 44.3, 64.4$ y 67.4), lo que indica que las especies metálicas están muy dispersas sobre la superficie de las zeolitas.

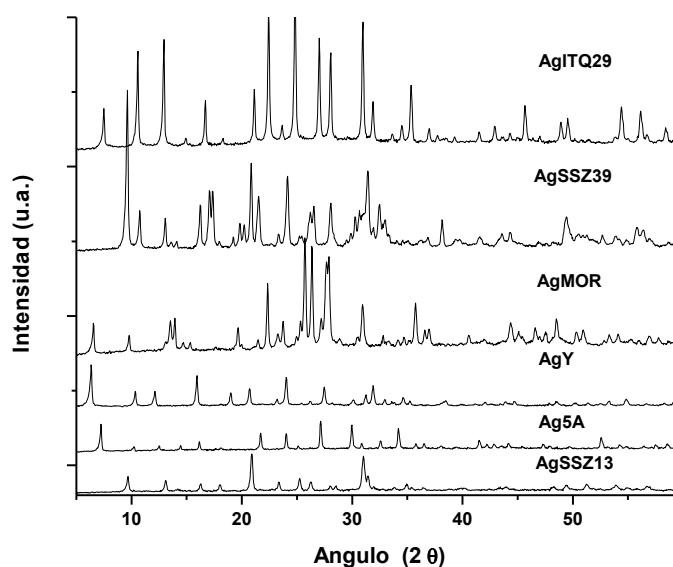


Figura 5.3. Patrones de Difracción de Rayos X de las zeolitas intercambiadas con Ag.

En la Tabla 5.2 se resumen las propiedades texturales de las muestras Ag-SSZ13, Ag-5A, Ag-Y, Ag-SSZ39 y Ag-ITQ29. Las muestras después del intercambio con Ag presentan un volumen de microporo menor que las de su correspondiente zeolitas sin plata. Este menor volumen de microporo podría explicarse debido a la presencia de especies de plata en el interior de las cavidades de las zeolitas.

Tabla 5.2. Propiedades texturales de las muestras intercambiadas con Ag

Muestra	BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_{micro} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
5A	550.25	0.269
SSZ-13	566.85	0.257
Ag-5A	438.29	0.213
Ag-SSZ13	509.	0.238
Ag-ITQ29	554.08	0.244
Ag-SSZ39	419.26	0.197
Ag-MOR	232.45	0.103
Ag-Y	517.87	0.215

5.4.1.5.4.2. Isotermas de Adsorción de C_2H_4

Las isotermas de adsorción son de gran utilidad para caracterizar sólidos porosos, se obtienen experimentalmente o por simulación molecular; y representan la capacidad de adsorción del sólido poroso a una temperatura determinada frente a la presión, bien sea ésta total o relativa. Así, las isotermas de adsorción quedan representadas por la *cantidad adsorbida* Q (preferentemente expresado como moles de gas por unidad de masa del adsorbente) frente a la *presión externa en la fase gaseosa* p cuando la temperatura de medida es superior a la temperatura crítica del adsorbato, o frente a la presión relativa (p/p^0) , donde p^0 es la *presión de saturación del adsorbato puro* a la temperatura de medida.

Para que los datos obtenidos tengan validez es necesario que los valores obtenidos en la determinación de la isoterma estén en el equilibrio. En ese caso, la isoterma de adsorción debe coincidir con la isoterma de desorción, excepto cuando presentan histéresis, ya que, según la ley del equilibrio termodinámico, se asume una reversibilidad total del proceso de adsorción, y por ello, una única correspondencia de los valores de p y Q , independientemente del camino que se recorra para llegar a ellos. La modelización de la capacidad de adsorción de un adsorbente a partir de ecuaciones matemáticas es importante, tanto por motivos teóricos como prácticos.

En cuanto a los datos experimentales, éstos pueden ser ajustados mediante ecuaciones analíticas, lo que permite predecir los valores

obtenidos, tanto por interpolación como por extrapolación. Además, es posible determinar ciertas propiedades termodinámicas mediante el uso de dichas ecuaciones analíticas.

Existen diversas expresiones matemáticas para ajustar los datos experimentales a la isoterma de adsorción. El modelo de Langmuir, ampliamente utilizado, no siempre es el más adecuado para describir el proceso. A continuación se describe el modelo matemático de Ecuación de Virial, que se ha utilizado para ajustar los datos experimentales de adsorción de etileno y conseguir así, las constantes termodinámicas que describen el proceso. En este apartado, las ecuaciones que describen las isotermas de adsorción hacen referencia a etileno puro.

El modelo de ecuación de virial permite ajustar los datos experimentales a funciones polinómicas, a partir de las que se puede calcular el valor de la constante de Henry (K_H). La ecuación empleada para el ajuste de los datos experimentales, basada en un desarrollo de tipo virial, es la siguiente:

$$P = \frac{Q}{K_H} \exp (A_1 Q + A_2 Q^2 + A_3 Q^3 + A_4 Q^4)$$

Donde K_H es la constante de Henry, A_i son los coeficientes viriales y los valores de P y Q . son los obtenidos experimentalmente en la isoterma. Para el caso práctico de ajuste de las isotermas se utiliza una ecuación virial desarrollada hasta la cuarta potencia. Sin embargo, debido a la naturaleza de la expresión, se hace muy complicado el ajuste

por mínimos cuadrados. Por ello, se reordena la ecuación para tener una ecuación polinómica de cuarto orden:

$$\ln\left(\frac{P}{Q}\right) = A_0 + A_1 Q + A_2 Q^2 + A_3 Q^3 + A_4 Q^4$$

$$\text{Con: } A_0 = \ln\left(\frac{1}{K_H}\right)$$

De esta forma, representando $\ln(P/Q)$ frente a Q , y ajustando mediante una función polinómica de cuarto orden, se pueden obtener los coeficientes de virial A_i y, revirtiendo la transformación, obtener el ajuste de la isoterma. Mediante este método, y a partir del parámetro A_0 , se obtiene la constante de Henry (K_H), [63] pero el resto de coeficientes carecen de sentido físico. A pesar de ello, mediante la ecuación de virial es posible ajustar e interpolar los valores experimentales de una forma muy precisa.

En la Figura 5.4 se muestran las isotermas de alta resolución para la adsorción de C_2H_4 , correspondientes con el ajuste empleando el modelo de virial, sobre las diferentes muestras medidas a 0 °C y hasta 100 kPa. Las isotermas se representan en escala semilogarítmica, con el fin de facilitar la comparación de la cantidad adsorbida a bajo recubrimiento. Además, atendiendo a la forma de las isotermas a baja presión se puede observar que la afinidad de C_2H_4 para la muestra Ag-Y es menor a la de las muestras 5A, Ag-5A, SSZ13 y Ag-SSZ13 ya que su isoterma está más lejos al eje Y.

Así, a bajo recubrimiento, fijando el valor de 1 mmol/g, por ejemplo, se observa que la presión requerida para llegar a ese nivel de llenado aumenta significativamente para la muestra Ag-Y. Este comportamiento significa que la interacción entre las moléculas de C_2H_4 y el material zeolítico es mayor en esta muestra. Otro aspecto importante es que, como era de esperarse, hasta 100 kPa la capacidad de adsorción de la muestra SSZ13 disminuye ligeramente después del intercambio con iones Ag. Un comportamiento similar se obtiene entre las muestras 5A y Ag-5A, donde debido a la elevada cantidad de cationes Ag^+ , podría verse restringido el acceso del C_2H_4 .

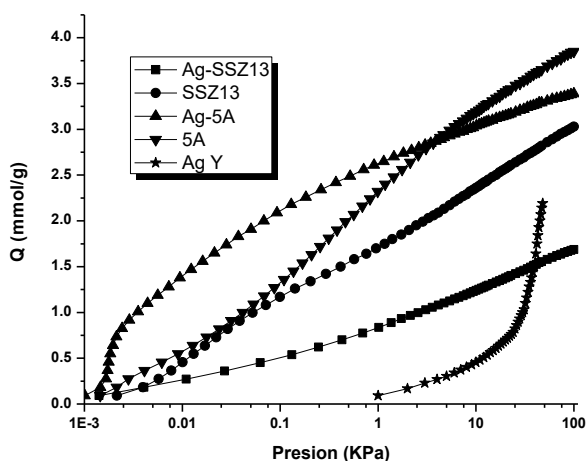


Figura 5.4. Isotermas de adsorción de C_2H_4 a 273 K y baja presión en escala semilogarítmica.

El calor isostérico es una medida de la fuerza de interacción entre el adsorbente y el adsorbato. Este valor es de gran importancia práctica en la adsorción de gases, para el diseño de sistemas de separación y almacenamiento. Así, es importante conocer su valor debido a que rige los cambios locales en la temperatura del adsorbente dentro de una columna de adsorción, por lo que influye en la capacidad de adsorción, en el equilibrio y la cinética y; por lo tanto, en la eficiencia del proceso. Para calcular el calor isostérico se utiliza ampliamente en la literatura la ecuación de Clausius-Clapeyron:

$$q_{st} = R T^2 \left[\frac{\partial(\ln P)}{\partial T} \right]_{Q=cte} \cong -R \left[\frac{\partial(\ln P)}{\partial(1/T)} \right]_{Q=cte}$$

El valor absoluto de la entalpía de adsorción diferencial, q_{st} , se conoce como calor isostérico de adsorción. En la ecuación, R es la constante universal de los gases, 8.3144 J/mol·K. Así, según se observa, el calor isostérico es proporcional a la variación diferencial del logaritmo neperiano de la presión (P) frente a variaciones de la inversa de la temperatura (T), para un recubrimiento (Q) constante.

Con el fin de poder calcular el calor isostérico es necesario medir las isothermas a varias temperaturas, siendo 273, 283, 298, 313 y 333 K las temperaturas elegidas. En la Figura 5.5 se presentan los datos obtenidos del ajuste de las isothermas de adsorción en escala semilogarítmica. La representación lineal de estos mismos datos (no mostradas), nos permite establecer una comparación de la cantidad de etileno adsorbida

en las muestras sintetizadas en este proyecto y las que se disponen en la literatura.

En literatura se tiene que la muestra Ag-5A, sintetizada por Aguado et al., que permite una completa separación C_2H_4/C_2H_6 debido a que el etano no puede difundir en los canales de la zeolita, tiene una capacidad de adsorción de C_2H_4 a 100 KPa y 30 °C de 2 mmol/g.[17] Comparativamente, la capacidad de adsorción de C_2H_4 a 100 KPa y 25 °C para las muestras sintetizadas en este trabajo, Ag-SSZ13, Ag-5A y Ag-Y son 1.95, 3.17 y 1.45 mmol/g, respectivamente. Estos resultados nos indican que las muestras Ag-SSZ13 y Ag-5A, están entre los mayores valores obtenidos para un adsorbente basado en zeolitas y son comparables con los de CuCl dispersos en cristales NaX.[11]

Como se puede ver en la Figura 5.5, las isothermas de adsorción de las muestras intercambiadas con $AgNO_3$ se entrecruzan a bajas presiones, este comportamiento es representativo de la presencia simultánea de fisisorción y quimisorción, por lo que en estos casos no es recomendable utilizar la ecuación de Clausius-Clapeyron (válida únicamente para procesos de adsorción física) para calcular el calor isostérico.

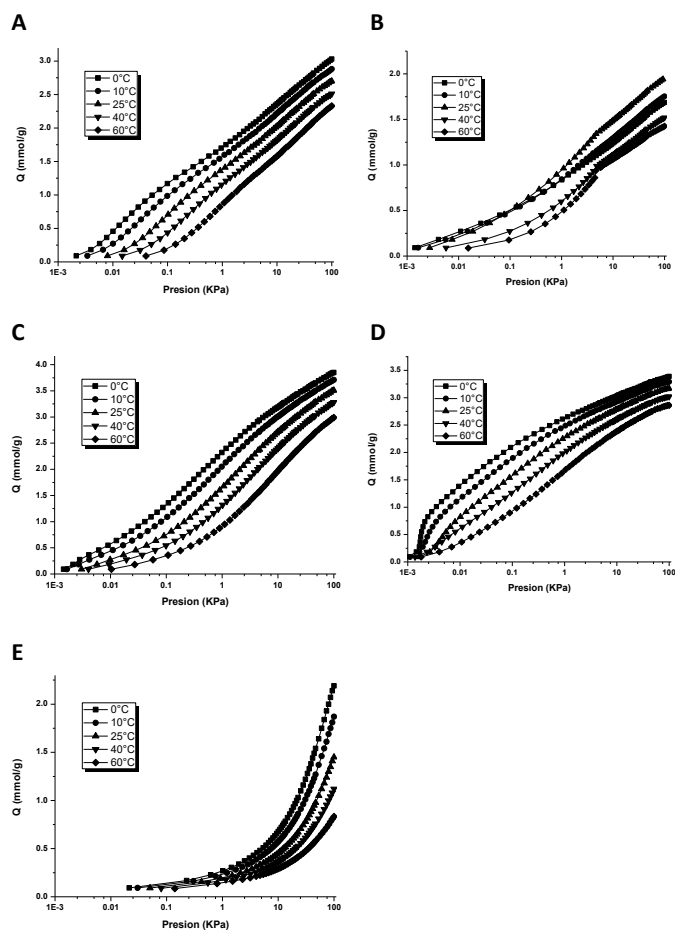


Figura 5.5. Isothermas de adsorción de C_2H_4 a baja presión y diferentes temperaturas en escala semilogarítmica de: a) SSZ13, b) Ag-SSZ13, c) 5A, d) Ag-5A y e) Ag-Y.

Una vez que se han obtenido los datos experimentales y se han ajustado al modelo de Virial anteriormente descrito, fue posible conocer el valor del calor isostérico de adsorción a partir de las pendientes obtenidas al representar $(\ln P)$ frente a $(1/T)$ para diferentes valores de recubrimiento, llegando así a representar el valor del calor isostérico q_{st} en función del recubrimiento Q . Por otro lado, y mediante extrapolación a $Q=0$, se puede conocer el valor del calor isostérico a recubrimiento cero $q_{st,0}$, que corresponde con el calor de adsorción liberado por las primeras moléculas que alcanzan la superficie del adsorbente.

Por extrapolación del calor de adsorción a $Q=0$, se puede calcular el calor isostérico a recubrimiento cero $q_{st,0}$ a partir de las constantes de Henry obtenidas mediante los modelos de ajuste, según la ecuación:

$$q_{st,0} = -R \left[\frac{\partial (\ln K_H)}{\partial (1/T)} \right]$$

Dado que el calor de adsorción de las muestras intercambiadas con Ag, no puede ser determinado apropiadamente por este método. En la Figura 5.7 se muestra la variación del calor isostérico de adsorción (q_{st}) con la cantidad de C_2H_4 adsorbido (Q), para las zeolitas sin intercambiar. Como se puede observar, el valor del calor isostérico a recubrimiento cero ($q_{st,0}$) varía entre 28.97 kJ/mol en el caso de la zeolita 5A hasta 34.22 kJ/mol de la zeolita SSZ13.

La regenerabilidad del adsorbente está muy ligada al calor isostérico de adsorción, de modo que una baja energía de adsorción tendrá como consecuencia una elevada regenerabilidad, pero al mismo tiempo una menor capacidad de adsorción para una determinada presión de trabajo.

Por el contrario, la capacidad de adsorción de un material aumenta del mismo modo que lo hace el calor de adsorción, pero la capacidad de regeneración será menor debido a la fuerte interacción entre el adsorbente y el adsorbato. Por todo ello, es necesario encontrar el valor del calor isostérico que optimiza la capacidad de adsorción y la regenerabilidad simultáneamente.

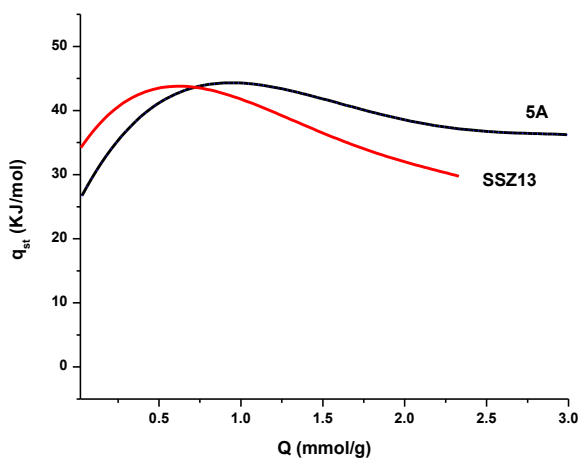


Figura 5.6. Calor isostérico de adsorción (q_{st}) frente a la cantidad de C_2H_4 adsorbida (Q).

5.4.2.5.4.3. **Capacidades de Adsorción de trazas de C_2H_4**

Para superficies homogéneas, como el caso de la zeolita AgY, la isoterma de adsorción del etileno podría representarse mediante la isoterma de Langmuir, ya que los centros de adsorción de Ag^+ están bien definidos dentro de la estructura cristalina.[30] En este caso, al formarse un enlace químico (incluso un enlace débil como lo es la formación de complejos π), se modifica la distribución de los orbitales moleculares y por tanto, se debilitan significativamente las fuerzas de van der Waals. Como el término debido a las fuerzas de van der Waals ya no es relevante, la quimisorción se describe mejor mediante la teoría de los orbitales moleculares.

De forma general, en la teoría de los orbitales moleculares, la adsorción química se basa en la interacción de los enlaces π de la olefina con los enlaces σ y π del metal. El complejo π se forma por la donación de electrones π de la olefina, en este caso particular C_2H_4 , al orbital σ vacío del metal de transición (Ag) y la retrodonación $d - \pi^*$ de los electrones d de la Ag a los orbitales π^* anti-enlazantes del C_2H_4 (ver Figura 5.7). Cálculos teóricos han permitido racionalizar a nivel fundamental de la formación de complejos π en la separación de olefinas-parafinas. [12, 31, 32]

Entre estos estudios, destaca el trabajo de Chen y Yang en el cual se emplea el método *ab initio* para dar respuesta a las ecuaciones de Schrödinger para todos los orbitales moleculares de una molécula. En el caso específico de la adsorción de etileno sobre las zeolitas con

estructura tipo –LTA y –FAU intercambiadas con Ag, estos cálculos indican que la donación σ es tres veces mayor que la retrodonación $d-\pi^*$; es decir, hay una mayor transferencia neta de los electrones del adsorbato al adsorbente (que contiene Ag).

Finalmente la estructura más estable propuesta para la adsorción de etileno sobre Ag-zeolita, es aquella donde los átomos de Ag tienden hacia los tetraedros de Al, mientras el C_2H_4 que está normal al plano, tiende a la dirección contraria (ver Figura 5.8).[31]

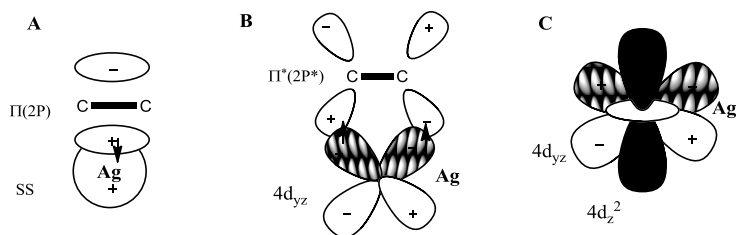


Figura 5.7. Esquema de las interacciones Ag- C_2H_4 por complejación π : a) donación σ de electrones π del C_2H_4 al orbital $5s$ de Ag, b) retrodonación $d-\pi^*$ de electrones del orbital $4d_{yz}$ de la Ag al orbital π^* anti-enlazante del C_2H_4 ; c) redistribución.

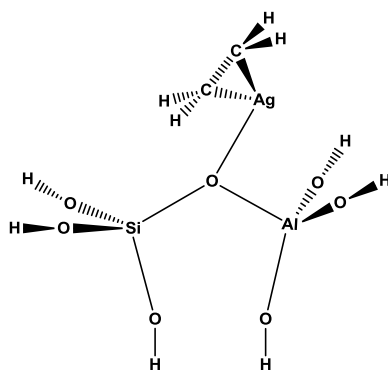


Figura 5.8. Estructura optimizada para la adsorción de etileno sobre zeolitas intercambiadas con Ag; tomada de la referencia [31]

De acuerdo con los resultados de los cálculos teóricos antes descritos, en esta sección se evalúa la capacidad de eliminación de trazas de C_2H_4 empleando diferentes sistemas Ag-zeolita. Para llevar a cabo los estudios de adsorción se construyó un reactor tubular de flujo continuo a 0°C y 1 atmósfera absoluta al que se le fluye una mezcla de gases que contiene 10 ppm C_2H_4 /10% O_2 /balance N_2 sobre la muestra (ver detalles del procedimiento experimental en la sección 6.6.47). Las curvas de ruptura para la adsorción de C_2H_4 de las zeolitas SSZ-13 y 5A, antes y después del intercambio con $AgNO_3$ se representan en la Figura 5.9. La forma de estas curvas viene determinada por factores cinéticos (fenómenos de transporte) e hidrodinámicos (dispersión axial). Sin embargo, el comportamiento de la curva de ruptura depende

fuertemente de la naturaleza o tipo de isoterma de adsorción. Las isothermas obtenidas son de Tipo I, características de los sólidos microporosos, donde se produce un llenado de los poros a presiones relativas bajas, y cuya capacidad de adsorción límite viene dada por el volumen de microporo accesible, y no por la superficie interna.

Sabiendo que la interacción entre el catión de compensación de carga de las zeolitas y el doble enlace del etileno es la responsable de la adsorción en las zeolitas. [33] Se evaluó en primer lugar las capacidades de adsorción de las zeolitas, antes de ser intercambiadas con AgNO_3 . La zeolita SSZ-13, con estructura tipo-CHA; al igual que la 5A, con estructura tipo-LTA, exhiben limitada capacidad de adsorción de etileno, alcanzándose una saturación en 1 y 2 horas; lo que correspondería a 1.03 y 1.55 L $\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{Kg adsorbente}^{-1}$, respectivamente (ver Figura 5.9). Esto nos indica que la interacción electrostática formada con los iones Na^+ , presentes en posiciones extra-red de la estructura, no es suficiente para mantener el etileno dentro de los poros de la zeolita a nuestras condiciones de operación. Por consiguiente, es una adsorción física, débil y reversible.

La incorporación de Ag, permite aumentar significativamente el tiempo de adsorción total del C_2H_4 ; incrementándose a 7.5 y 8 horas, para las muestras de Ag-SSZ-13 y Ag-5A, respectivamente. La capacidad de adsorción, calculadas a partir de las curvas de ruptura, se estima en 20.8 y 17.3 L $\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{Kg ads}^{-1}$ para la muestra de 5% Ag/SSZ-13 y 5% Ag/5A, respectivamente.

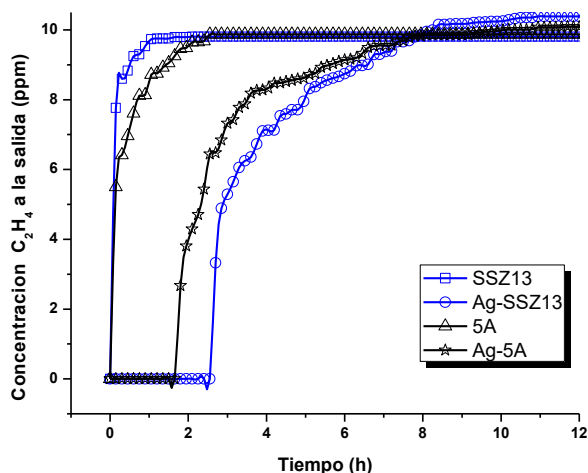


Figura 5.9. Curvas de ruptura de la adsorción de trazas de C₂H₄ de una corriente gaseosa con 10ppm C₂H₄/10%O₂/N₂ a 0°C, WHSV=12 L•g adsorbente⁻¹•h⁻¹

Con el procedimiento anteriormente descrito, se calcularon las capacidades de adsorción de los adsorbentes [Ag-SSZ39](#), [Ag-MOR](#), [Ag-SSZ13](#), [Ag-ITQ29](#) y [Ag-Y](#) (ver Tabla 5.3.). En todos los casos, la incorporación de plata por el método de intercambio catiónico, permite obtener buenas capacidades de adsorción, indicando [que las especies de Ag](#) formadas [juegan un papel determinante en la capacidad para adsorber etileno](#). Al normalizar la capacidad de adsorción total respecto a la cantidad de Ag intercambiada, las capacidades de adsorción de etileno siguen el orden:

$$\text{Ag-SSZ13} > \text{Ag-5A} > \text{Ag-MOR} > \text{Ag-ITQ29} > \text{Ag-SSZ39} > \text{Ag-Y}$$

Si tenemos en cuenta la superficie específica del adsorbente, la capacidad de adsorción por unidad de Ag y por metro cuadrado del adsorbente sigue el orden:

Ag-MOR y Ag-SSZ13 > Ag-5A > Ag-SSZ39 > Ag-ITQ29 > Ag-Y

Tabla 5.3.2 Capacidades de adsorción de las zeolitas antes y después de ser intercambiadas

Muestra	Porcentaje Ag intercambiada (%) ^[a]	Si/Al	Capacidad de Adsorción (L Kg ads ⁻¹) ^[b]	Capacidad de Adsorción (L g _{Ag} ⁻¹) ^[c]	Capacidad de Adsorción cm ³ (g _{Ag} m ²) ⁻¹ ^[d]
SSZ13	---	6.3	0.89	---	---
5A	---	1	1.54	---	---
Ag-SSZ13	4.81	6.3	20.81	0.433	0.850
Ag-5A	5.16	1	17.3	0.335	0.765
Ag-Y	2.43	5.5	2.88	0.119	0.229
Ag-SSZ39	5.23	7.4	10.16	0.195	0.466
Ag-ITQ29	4.36	5	10.55	0.242	0.437
Ag-MOR	4.32	6.3	8.59	0.199	0.857

a) Dato medido por ICP;

b) L Kg ads⁻¹: Capacidad de adsorción en litros de C₂H₄ por Kg de adsorbente (Ag-zeolita)

c) L g_{Ag}⁻¹: Capacidad de adsorción en litros de C₂H₄ por gramo de Ag

d) cm³ (g_{Ag} m²)⁻¹: Capacidad de adsorción en centímetros cúbicos de C₂H₄ por unidad de área y gramo de Ag.

Condiciones de adsorción: WHSV=12 L•Kg adsorbente⁻¹•h⁻¹ de una corriente gaseosa con 10ppm C₂H₄/10%O₂/N₂ a 0°C

Aunque la superficie específica del material es importante, no se considera factor determinante en las capacidades de adsorción. Según investigaciones previas, la formación de complejos π entre las moléculas de etileno y las especies de Ag^+ , $\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_4)^+$, localizadas dentro de la zeolita son muy probablemente las responsables de su elevada adsorción.[12, 19, 20, 30, 31, 34-37]. Así pues, la dispersión de partículas de Ag en la matriz zeolítica es muy importante para aumentar la formación de los complejos π . [14, 30, 38, 39]

Considerando las capacidades de adsorción de las zeolitas intercambiadas con Ag de la Tabla 5.3, en los apartados posteriores se estudiará la influencia de la carga metálica, tamaño de partícula y estado de oxidación de las zeolitas intercambiadas con AgNO_3 en la adsorción de trazas de etileno. Así mismo, también se estudiará, la presencia de dióxido de carbono y agua, ya que pueden ser factores importantes para la aplicación estos adsorbentes a nivel industrial en las cámaras de refrigeración.

Con formato: Fuente: 12 pto

Con formato: Fuente: 12 pto

5.4.3-5.4.4. Influencia de la Distribución y Tamaños de Partículas de las Nanopartículas de Ag

En la Figura 5.10 se muestran las imágenes de HRTEM de las muestras después de su calcinación en nitrógeno a 350°C. (ver detalles de síntesis en el apartado 6.5). Como se puede apreciar en las micrografías, hay un gran número de nanopartículas de Ag depositadas en las zeolitas, que van desde tamaños submicroscópicos hasta nanopartículas de 7 nm. Estas nanopartículas de Ag presentan una simetría cúbica centrada en las caras con distancia interplanar $d=0.235$ nm asociada al plano (111). [40, 41] Las distribuciones del tamaño de partícula correspondientes con las imágenes HRTEM se presentan en la Figura 5.11 y muestran tamaños de partícula promedio entre 2 y 4 nm en las zeolitas, excepto en la zeolita Y que presenta un tamaño medio entre 5 y 10 nm.

Con formato: Fuente: 12 pto

En general, el diámetro medio de las nanopartículas de Ag no aumenta significativamente cuando se emplean estructuras zeolíticas como -CHA, -AEI, -LTA y -MOR. Únicamente en la zeolita tipo -FAU el tamaño de partícula es mucho mayor y se obtiene una distribución de partículas más amplia, lo que podría atribuirse al tamaño de poro grande intrínseco de este tipo de estructura y/o a la baja dispersión observada en las nanopartículas.

Estos resultados, junto con los de las capacidades de adsorción mostradas en la Tabla 5.3, sugieren que la adsorción de trazas de etileno a baja temperatura se ve favorecida con la buena dispersión de la Ag,

siendo la muestra Ag-Y, la que posee la menor capacidad de adsorción. Sin embargo, la capacidad de adsorción depende de otros factores, ya que se pueden observar zeolitas con diferente capacidad de adsorción para tamaños promedio de las nanopartículas de Ag semejantes.

En este punto debemos señalar, que es muy posible que el tamaño de partículas de Ag que observamos por HRTEM no sea el tamaño real de las muestras originales, ya que debido al haz de electrones se puede producir una aglomeración del metal. En cualquier caso, sí podríamos concluir que, en el caso de la muestra Ag-Y, la Ag se aglomera más fácilmente al ser de poro grande, que en las zeolitas de poro pequeño o incluso en la mordenita con poros bidireccionales.

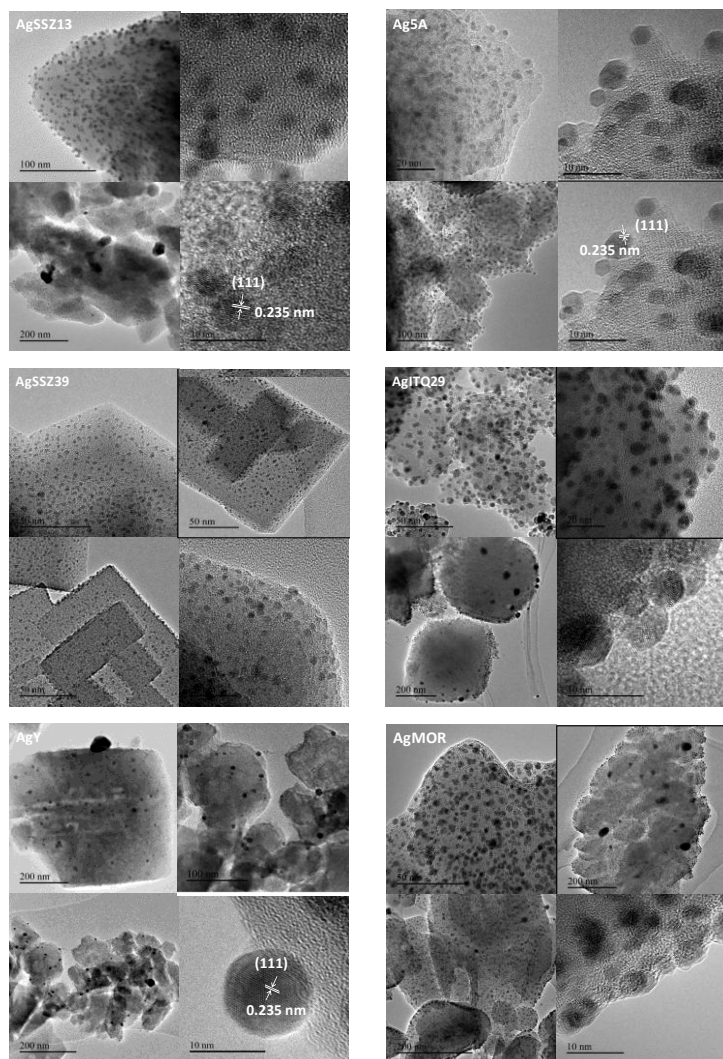


Figura 5.10. Imágenes HRTEM de: a) Ag-SSZ13, b) Ag-5A, c) Ag-SSZ39, d) Ag-ITQ29, e) Ag-Y y f) Ag-MOR.

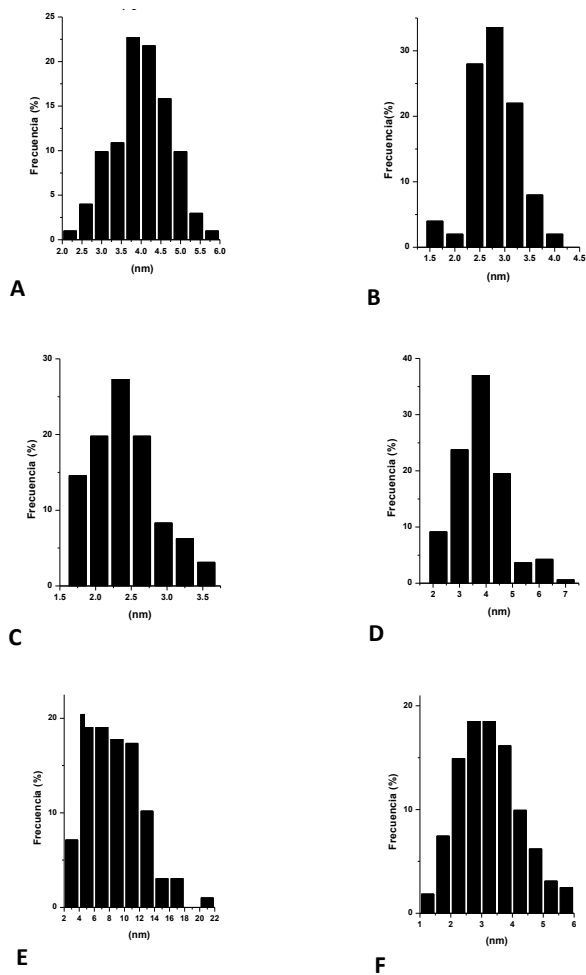


Figura 5.11. Distribuciones de tamaño de partícula de: a) Ag-SSZ13, b) Ag-5A, c) Ag-SSZ39, d) Ag-ITQ29, e) Ag-Y y f) Ag-MOR.

5.4.4.5. Determinación del Estado de Oxidación de las Nanopartículas de Ag formadas

En cualquier caso, dado que no solo el posible tamaño de los clusters y nanopartículas de Ag, sino también el estado de oxidación de las partículas de Ag pueden influir en el comportamiento de la Ag como adsorbente, hemos estudiado las muestras anteriores por técnicas de Ultravioleta-Visible de reflectancia difusa. Los espectros UV-Vis de la Figura 5.12 muestran bandas principales a 214, 225, 266, 285, 304, 325, 388 y 411 nm.

En general, se ha descrito que las transiciones electrónicas que involucran los iones Ag^+ se localizan en el rango 200-230 nm. Más específicamente, las bandas a 214 y 225 nm se atribuyen a las transiciones $4d^{10}$ y $4d^9s^1$ de cationes muy dispersos de Ag^+ . [42, 43] En el espectro UV-Vis de todas las muestras de Ag-zeolita se observan ambas bandas, indicando la presencia de superficies altamente dispersas de Ag^+ . La banda principal de la muestra Ag-5A corresponde a estas especies, lo que estaría de acuerdo con su elevada capacidad para adsorber etileno. Las bandas de absorción a 266, 285, 304 y 325 nm han sido asignadas a clusters de Ag_n^{m+} observados en zeolitas intercambiadas con Ag. [19, 21-24] Sin embargo, hay inconsistencias en la asignación específica de estas especies. Gachard et al. han asignado bandas de adsorción a 265 y 310 nm a especies Ag_3^{2+} , [44] mientras que, Shibata et al. han asignado la banda a 285 nm a clusters $\text{Ag}_n^{\delta+}$ ($2 < n < 4$)

[42, 45, 46] y la banda a 304 nm ha sido asignada a clusters Ag_4^{2+} . [19, 25]

Bandas de adsorción en el rango de 350-480 nm son indicativas de pequeñas partículas de Ag formando agregados. [42, 47, 48]. Específicamente, la banda de absorción a 411 nm ha sido asociada a pequeñas partículas de Ag metálica ubicadas dentro de las cavidades de la zeolita o a partículas más grandes de Ag sobre la superficie. [26-28]

La banda de absorción a 411 nm, está presente en todas las muestras, excepto en la Ag-5A, lo que nos indica que el pretratamiento de las muestras en N_2 a 350°C genera, en diferentes grados, especies reducidas de Ag en los canales de la zeolita. [26-29] Ninguna muestra de Ag-zeolita sintetizadas, presenta fuertes absorciones en el rango de 450-800 nm asignadas a nanopartículas de mayor tamaño, lo que indica una buena dispersión de las partículas coincidiendo con los resultados de DRX ya presentados. [47]

La muestra Ag-SSZ13 presenta bandas a 285, 322 y 347 nm que indicarían la formación de clusters $\text{Ag}_n^{\delta+}$ ($2 < n < 5$). [19, 25, 42, 45, 46] No es posible establecer una asignación más precisa debido a las inconsistencias señaladas anteriormente, aunque Beyer había descrito, la formación de únicamente dos tipos de clusters, $(\text{Ag}_2^+)_n$ y $(\text{Ag}_3^+)_m$, en Ag sobre chabazita. [49]

La muestra Ag-MOR presenta prácticamente las mismas bandas que la muestra Ag-SSZ13, que estaría de acuerdo con el hecho de que ambas tienen capacidades de adsorción de etileno equivalentes, al normalizarse por área superficial (ver Tabla 5.3).

Además de la presencia de Ag^0 , la muestra Ag-Y tiene bandas a 266 y 304 nm que pueden ser atribuidas a clusters de Ag_3^{2+} . [22] La banda a 347 nm presente en las muestras Ag-Y, Ag-SSZ13, Ag-MOR y Ag-ITQ29 no ha podido ser inequívocamente atribuida. Las muestras Ag-SSZ39 y Ag-ITQ29, tienen bandas asociadas a Ag^0 , $\text{Ag}^{\delta+}$ y clusters de Ag con densidad de carga positiva, resultando difícil cuantificar la cantidad de las distintas especies. En cualquier caso, tal y como sucedía con la técnica de microscopía electrónica (HRTEM), no es posible negar la posibilidad de que la radiación UV-Visible modifique las especies de Ag en las zeolitas. Ya que, es conocido que la simple exposición de la luz solar produce un oscurecimiento de la muestra asociado a la formación de nanopartículas de Ag.

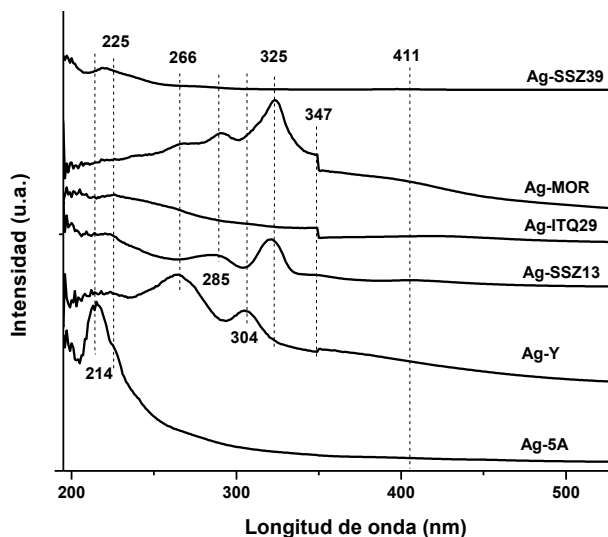


Figura 5.12. Espectros UV-Visible de las zeolitas intercambiadas con iones AgNO_3 .

Dado que la carga de los átomos de Ag en superficie también es importante, se decidió estudiar el estado de oxidación de las partículas de Ag, en las muestras anteriores mediante espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS) [\(detalles de la técnica en el apartado 6.7.8\).](#)

En este sentido, hemos observado que no existe uniformidad en lo referente a las conclusiones de las investigaciones previas en sistemas que contienen Ag. Mientras que algunos estudios indican un cambio negativo en las energías de enlace de los picos Ag 3d conforme aumenta el estado de oxidación (BE), otros estudios no muestran tal cambio en el BE.[50] De cualquier forma, cuando se observan, los cambios en la energía de enlace reportados, éstos tienden a ser pequeños (0.2-0.8 eV), asignándose la banda a 368.5 eV con la plata metálica y la banda a 367.5 eV con la presencia del catión plata,[51] lo que complica considerablemente la interpretación del espectro.

De forma general, en la Tabla 5.4 se muestran las energías de enlace de los picos correspondientes al AgNO_3 (calibrado utilizando como referencia el carbón a 284.5eV), y de los varios componentes de las muestras Ag-zeolita calibrados en referencia al Si (103 eV). Se observa la banda atribuida al Si 2p a 103 eV, la región 75.3–74.2 eV para Al 2p, y una banda grande asignada a 1s O en la región de 5312–532.6 eV, correspondientes a los átomos de Si tetraédricos presentes en la zeolita, tales como SiO_4 y grupos Si-OH terminales, el aluminio de los grupos tetraédricos de AlO_4 , y los átomos de oxígeno que están

relacionados con los grupos primarios tetraédricos de la estructura de la zeolita, respectivamente.[52]

La Figura 5.13 presenta los espectros XPS de alta resolución de las muestras AgNO₃, Ag-SSZ13, Ag-5A, Ag-SSZ39, Ag-Y, Ag-ITQ29 y Ag-MOR en la región Ag 3d. En la figura se observan dos picos principales centrados a 368.6 – 369.5 eV para Ag 3d_{5/2} y 374.7 – 375.6 eV para Ag 3d_{3/2}. De acuerdo con los valores reportados en la literatura, únicamente la muestra de Ag-Y, que exhibe un pico a 368.8 eV, correspondería con la presencia inequívoca de Ag⁰; lo cual es consistente con la menor adsorción de etileno mostrada por este adsorbente. [34] Sin embargo, Hay que tener en cuenta que, antes de efectuarse las mediciones de XPS, las muestras fueron tratadas en vacío a 300°C durante 2 horas, y hay estudios que demuestran, en el caso de la muestra Ag-Y, que este tratamiento puede generar la formación de diferentes tipos de clusters dentro de la zeolita influenciando directamente su capacidad de adsorción.[53]

La muestra de AgNO₃, fue sometida al mismo pretratamiento que las muestras Ag-zeolita y observándose una banda a 369.4 eV [14] que sirve de referencia para establecer la presencia mayoritaria de especies Ag⁺ en las muestras Ag-SSZ13, Ag-5A y Ag-MOR. Sin embargo, no es posible establecer una relación directa entre el estado de oxidación de las nanopartículas y la capacidad de adsorción de etileno ya que la interpretación del espectro en la región Ag 3d (ver Figura 5.13) para las muestras se complica considerablemente debido a: efectos de carga, presencia de diferentes tipos de especies de carbono y oxígeno

en superficie y mezclas de estados de oxidación de Ag. En cualquier caso, tal y como sucedía con la técnica de UV-Vis, no es posible negar la posibilidad de que la radiación modifique las especies de Ag en las zeolitas.

Tabla 5.4. Energías de Enlace de los espectros XPS en las regiones Si 2p, Al 2p, O 1s y Ag 3d de las muestras

Muestra	Energía de Enlace (eV)				
	Si 2p	Al 2p	O 1s	Ag 3d _{5/2}	Ag 3d _{3/2}
AgNO ₃	---	---	---	369.4	375.4
Ag-Y	103	74.6	532.5	368.6	374.7
Ag-5A	103	75.3	532	369.5	375.6
Ag-SSZ13	103	74.2	532.5	369.2	375.2
Ag-ITQ29	103	75	532.6	369.5	375.4
Ag-SSZ39	103	74.5	532.3	369	374.9
Ag-MOR	103	74.5	532.5	369.5	375.5

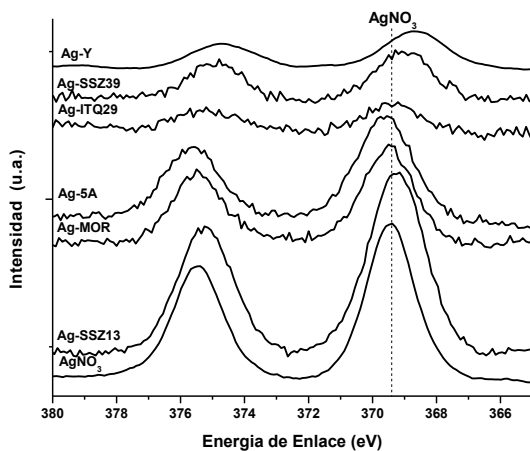


Figura 5.13. Espectros de la región 3d_{5/2-3/2} de las muestras AgNO₃ soportadas en zeolitas.

Ambalavanan y Yang demostraron que la exposición al H_2 de una zeolita Y intercambiada con Ag puede desactivar severamente la formación de compuestos π en la adsorción de etileno.[37] Resultados similares se obtuvieron al tratar una muestra de Ag-13X en atmósfera H_2/Ar a $500^\circ C$ disminuyendo drásticamente la capacidad de adsorción de C_2H_4 del adsorbente, hasta ser equiparable a la de la zeolita 13X sin intercambiar.[34] Esto podría deberse a que la plata metálica al tener un orbital 5s parcialmente lleno, no puede ganar electrones del enlace π del C_2H_4 y por tanto, no se forman complejos $Ag(C_2H_4)^+$.[34]

Con el objeto de confirmar el papel determinante que tienen las especies de $Ag^{\delta+}$ para la adsorción de etileno se llevaron a cabo medidas de H_2 -TPR (ver detalle del procedimiento experimental en el apartado 6.7.11). La Figura 5.15 muestra el perfil H_2 -TPR de las muestras normalizado por cantidad de Ag. En él se distinguen dos áreas: una con picos máximos en la región de baja temperatura ($<250^\circ C$) indicativos de la reducción de partículas de $Ag^{\delta+}$ estabilizados en posiciones extra-red,[54] y otra banda de reducción a temperaturas superiores a $250^\circ C$, en la que se incluirían las bandas correspondientes a la descomposición del $AgNO_3$ remanente a NO y O_2 , que estaría de acuerdo con el análisis DTA/TGA mostrado al inicio del apartado.[25]. La descripción se centrará en la región de baja temperatura, ya que es la que nos proporciona información sobre la reducibilidad de las especies de Ag cargadas presentes en cada muestra.

Para la muestra Ag-SSZ13, el consumo más importante de H_2 se observa a $130^\circ C$, correspondiente con la presencia de especies de

partículas de $\text{Ag}^{\delta+}$ altamente dispersas cuya reducción se correspondería con la banda a 130°C en este primer pico. [55] En esta primer banda se incluye la reducción de los clusters $(\text{Ag}_2^+)_n$. La banda a 196 °C correspondería a los clusters $(\text{Ag}_3^+)_m$. [49] Finalmente, se observa una pequeña contribución a 250°C, que no puede ser inequívocamente atribuida a especies de Ag.

La muestra Ag-MOR presenta un pico definido a 110°C y dos bandas anchas a 196°C y 280°C indicativos de la presencia de partículas de $\text{Ag}^{\delta+}$ estabilizados en posiciones extra-red, los cuales tienen diferentes reducibilidades. [54]

La presencia de una banda de reducción definida a 213°C nos indica que las partículas de $\text{Ag}^{\delta+}$ formados en la muestra Ag-5A, son más estables que los de las muestras Ag-SSZ13 y Ag-MOR, lo que podría explicar sus cercanas capacidades de adsorción.

Las menores intensidades de las bandas de $\text{Ag}^{\delta+}$ en las muestras Ag-Y, Ag-ITQ29 y Ag-SSZ39 están de acuerdo con sus menores capacidades para adsorber C_2H_4 . La muestra Ag-Y presenta una banda principal a 96 °C y otra pequeña contribución a 220°C; la muestra Ag-ITQ29 tiene dos bandas poco intensas a 129 y 227°C; y finalmente, en la muestra Ag-SSZ39, se puede observar cómo las especies de Ag formadas se reducen a menor temperatura (115°C).

En la Tabla 5.5 se muestra la variación de especies de $\text{Ag}^{\delta+}$ respecto a la capacidad de adsorción de etileno por centro metálico. Se puede observar una clara dependencia de la cantidad de especies Ag^+ formadas, con sus capacidades de adsorción, excepto para la muestra

Ag-MOR, que cuenta con una significativa menor área superficial. Sin embargo, cuantitativamente la cantidad de especies de Ag altamente dispersas en las muestras Ag-SSZ13 y Ag-5A son significativamente mayores que en el resto de las zeolitas, lo que explicaría su excelente habilidad para formar complejos π .

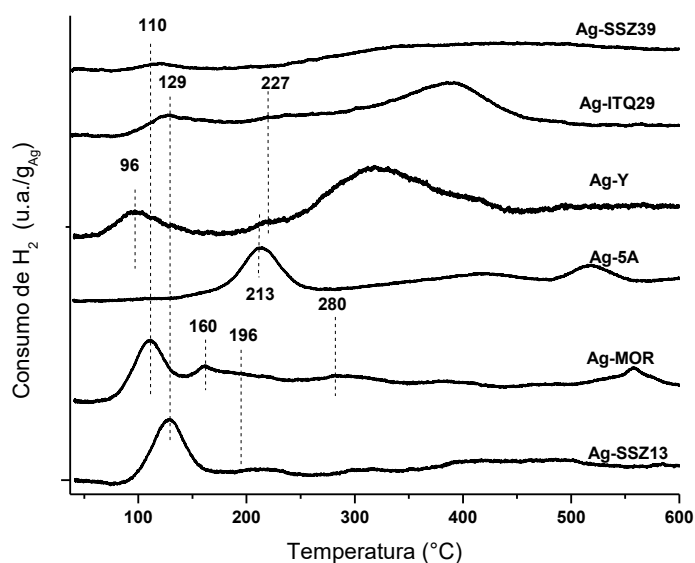
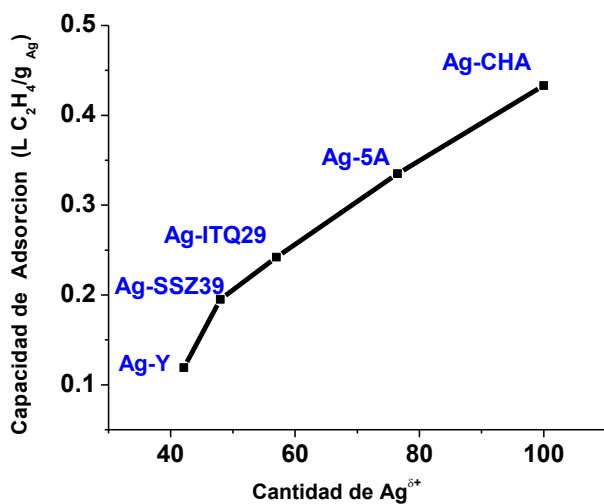


Figura 5.14. Perfil de Descomposición a Temperatura Programada de las muestras Ag-zeolita a 800°C.

Tabla 5.5. Variación de la cantidad de especies Ag formadas respecto a la capacidad de adsorción de etileno por centro metálico

Número	Muestra	Especies de Ag ^{δ+} (g _{Ag} ⁻¹)	Capacidad de Adsorción (L C ₂ H ₄ g _{Ag} ⁻¹)
1	Ag-SSZ13	100.03	0.433
2	Ag-5A	76.48	0.335
3	Ag-ITQ29	57	0.242
4	Ag-SSZ39	48	0.195
5	Ag-Y	42.12	0.119



1.1.1.1.2.5.4.6. Experimentos de Regenerabilidad

Con formato: Nivel 3, Sangría:
Izquierda: 0.25 cm, Sangría francesa:
1.25 cm, Esquema numerado + Nivel: 3
+ Estilo de numeración: 1, 2, 3, ... +
Iniciar en: 1 + Alineación: Izquierda +
Alineación: 1.27 cm + Sangría: 2.16
cm

Para que un sólido adsorbente cumpla con las exigencias comerciales e industriales en un proceso es necesario que, además de una elevada capacidad de adsorción, posea una elevada regenerabilidad. Es decir, que mantenga la estructura y los centros de adsorción durante el proceso de desorción, pudiendo ser usado en ciclos sucesivos. Para evaluar la estabilidad cíclica del adsorbente, se llevó a cabo una serie de experimentos sucesivos de adsorción-desorción de C_2H_4 con el mejor adsorbente, Ag-SSZ13. Después de seis ciclos sucesivos de adsorción-desorción de C_2H_4 , el adsorbente ha perdido aproximadamente un 30% de su capacidad para adsorber etileno (como se puede ver en la Tabla 5.6), debido probablemente a que las elevadas temperaturas que son necesarias para desorber el etileno fuertemente adsorbido a la superficie disminuyen su capacidad posterior para formar complejos π con adsorción fuerte.[15] Las muestras utilizadas en 6 ciclos de adsorción-desorción se analizaron por DRX y HRTEM no observándose ninguna diferencia con las de partida. Estos resultados indicarían que la estructura de la zeolita se mantiene durante los ciclos anteriores, y que aunque el tamaño de cristal observado no varía con los ciclos de adsorción-desorción, la naturaleza de las especies de Ag^+ y sus proporciones deben variar durante estos procesos, ya que la capacidad de adsorción disminuye.

Tabla 5.6. 2 Capacidades de adsorción de la muestra 5%Ag-SSZ13 durante 6 ciclos de adsorción-desorción de C₂H₄

Ciclo	Capacidad de Adsorción (L Kg ads ⁻¹) ^[a]	Capacidad de Adsorción (L g _{Ag} ⁻¹) ^[b]
1	20.0	0.416
2	18.20	0.378
3	16.32	0.339
4	14.73	0.306
5	14.75	0.307
6	14.84	0.308

a) L Kg ads⁻¹: Capacidad de adsorción en litros de C₂H₄ por Kg de adsorbente (Ag-zeolita).

b) L g_{Ag}⁻¹: Capacidad de adsorción en litros de C₂H₄ por gramo de Ag.

1.1.1.1.3.5.4.7. Efecto de la Cantidad de Ag en la Actividad

Específica del adsorbedor de Ag-SSZ13

1.1.1.1.1. Para evaluar la actividad específica (por átomo de metal) de la adsorción de trazas de etileno a baja temperatura se prepararon muestras de Ag-SSZ13 con diferentes cantidades de Ag (ver Tabla 5.7) y se caracterizaron mediante HRTEM y UV-Vis. En las imágenes HRTEM (Figura 5.15) observamos que la concentración de Ag empleada no representa un cambio significativo en el tamaño medio de las nanopartículas. Sin embargo, en la capacidad de adsorción de la

Con formato: Nivel 3, Sangría: Izquierda: 0.25 cm, Sangría francesa: 1.25 cm, Esquema numerado + Nivel: 3 + Estilo de numeración: 1, 2, 3, ... + Iniciar en: 1 + Alineación: Izquierda + Alineación: 1.27 cm + Sangría: 2.16 cm

Con formato: Normal, Ninguno, Sangría: Primera línea: 1.25 cm, Sin viñetas ni numeración

Con formato: Fuente: 12 pto

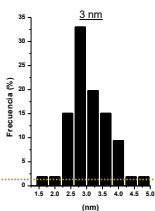
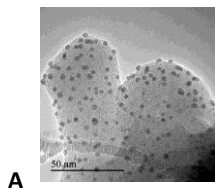
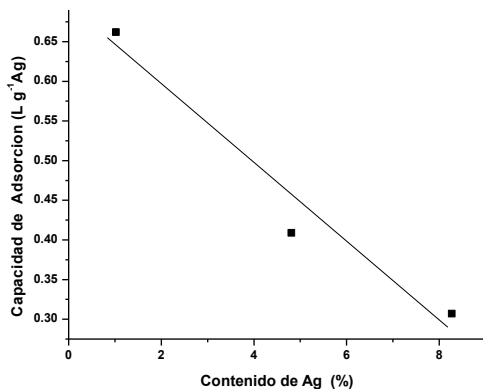
Con formato: Fuente: 12 pto

Tabla 5.7 se observamos una disminución en la capacidad de adsorción de C_2H_4 por átomo de Ag, conforme aumenta la cantidad de metal intercambiada. La disminución de la capacidad de adsorción de C_2H_4 puede ajustarse a un comportamiento lineal como se observa en la gráfica asociada a la Tabla 5.7. La elevada capacidad de adsorción normalizada por centro de Ag en las muestras 1% Ag-SSZ13 y 5% Ag-SSZ13, podría explicarse debido a una mayor proporción de especies de $Ag^{\delta+}$ de acuerdo con los resultados obtenidos por TPR.

Tabla 5.7. Capacidades de adsorción de Ag-SSZ13 a diferentes concentraciones de Ag

Muestra	Porcentaje Ag intercambiada (%) ^[a]	Capacidad de Adsorción (L Kg ads ⁻¹)	Capacidad de Adsorción (L g _{Ag} ⁻¹)
01Ag-SSZ13	1.03	6.75	0.662
05Ag-SSZ13	4.81	20.0	0.416
10Ag-SSZ13	8.27	25.36	0.307

a)Dato medido por ICP;

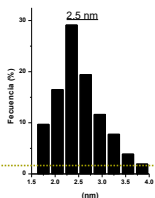
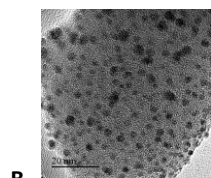


Con formato: Centrado

Con formato: Centrado, Espacio
Antes: 0 pto, Después: 0 pto

Tabla con formato

Con formato: Fuente:
(Predeterminado) +Cuerpo, 12 pto,
Negrita



Con formato: Centrado

Con formato: Fuente:
(Predeterminado) +Cuerpo, 12 pto,
Negrita

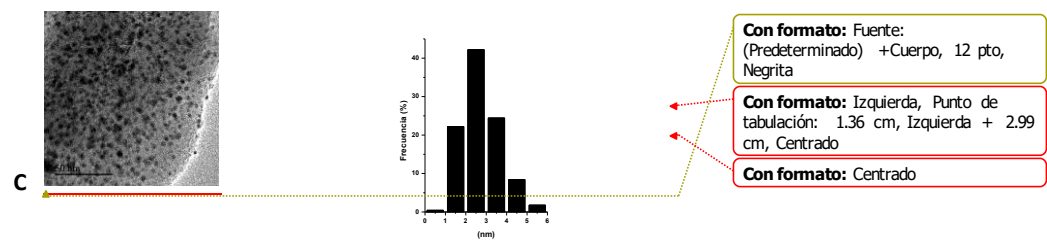


Figura 5.15. Imágenes HRTEM y distribuciones de tamaño de partícula de la muestra Ag-SSZ-13 a diferentes concentraciones másicas: a) 1% Ag, b) 5% Ag y c) 10% Ag.

Los espectros UV-Vis de las muestras son esencialmente iguales a los que se detallaron en el apartado anterior; con el correspondiente aumento de intensidad en las bandas conforme se incrementa la concentración de Ag en la muestra (Figura 5.16).

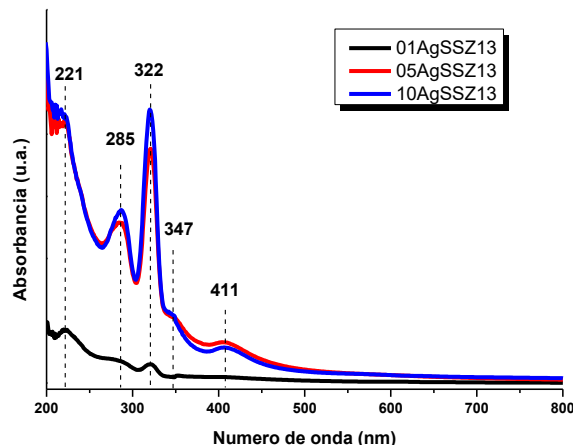


Figura 5.16. Espectro UV-Visible de las muestras de Ag-SSZ13.

5.4.5.5.4.8. Influencia de CO₂ y H₂O sobre las Capacidades de Adsorción

Para que la muestra Ag-SSZ13, se pueda utilizar como adsorbente en aplicaciones hortícolas, es deseable evaluar el efecto que pudiera ejercer la presencia de otras moléculas, como H₂O y/o CO₂ en la capacidad de adsorción de trazas de C₂H₄ en las cámaras de refrigeración.

Para ello, se llevaron a cabo experimentos con una mezcla de 10 ppm C₂H₄ y 800 ppm CO₂ (en las cámaras de refrigeración la concentración de CO₂ en el ambiente oscila entre 0-500 ppm CO₂ dependiendo del cultivo almacenado) [58, 59] a la presión de saturación de H₂O a 1°C. De los resultados mostrados en la Figura 5.17 se puede concluir que ambas moléculas (H₂O y/o CO₂) compiten con el C₂H₄ por los sitios activos; sin embargo, en presencia de C₂H₄-CO₂ el adsorbente de 5% Ag-SSZ13 disminuye en 22% su capacidad de adsorción, mientras que el de 1% Ag-SSZ13 sólo la disminuye en 11%. Esto significa que el AgNO₃ soportado en la zeolita SSZ-13, tiene una alta selectividad para adsorber C₂H₄ sobre el CO₂; lo que en principio permitiría su empleo en aplicaciones hortícolas.

Estos resultados coinciden con investigaciones previas en las que atribuyen la capacidad de adsorción de trazas de etileno a la adsorción preferencial de éste en los sitios activos más fuertes, disminuyendo su capacidad de adsorción en presencia de una mezcla de C₂H₄-CO₂,

presumiblemente debido a la competencia por los sitios de adsorción débiles.[15]

Por otro lado, la presencia de agua en el sistema disminuye drásticamente la capacidad de adsorción de C_2H_4 del adsorbente, hasta ser equiparable con la de la zeolita sin intercambiar. De cara a una aplicación comercial, esto se resuelve mediante la instalación de una unidad de secado del aire, mediante un sistema de tamices moleculares, previamente a la unidad de adsorción de etileno.

Muestra	Capacidad de Adsorción (L Kg ads ⁻¹) ^[a]	Capacidad de Adsorción (L g _{Ag} ⁻¹) ^[b]
5%Ag/SSZ13-C ₂ H ₄	15.83	0.32
5%Ag/SSZ13-C ₂ H ₄ -CO ₂	12.34	0.26
5%Ag/SSZ13-C ₂ H ₄ -H ₂ O	1.03	0.101
1%Ag/SSZ13-C ₂ H ₄	5.94	0.582
1%Ag/SSZ13-C ₂ H ₄ -CO ₂	5.29	0.518

a) L Kg ads⁻¹: Capacidad de adsorción en litros de C₂H₄ por Kg de adsorbente (Ag-zeolita).

b) L g_{Ag}⁻¹: Capacidad de adsorción en litros de C₂H₄ por gramo de Ag.

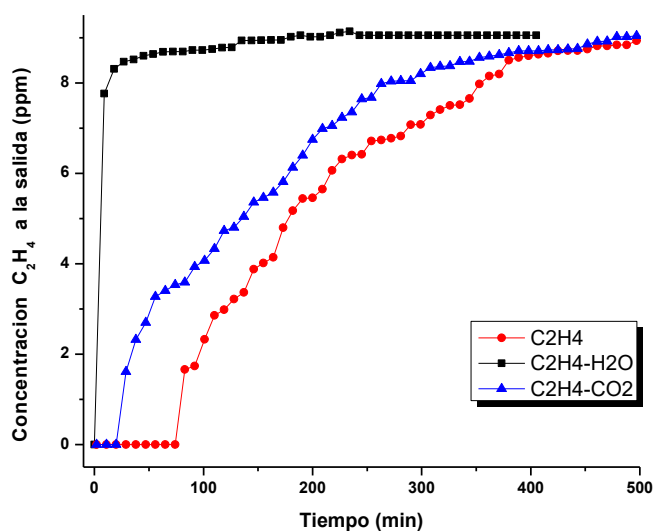


Figura 5.17. Efecto del CO_2 y humedad en la muestra 5%Ag-SSZ13 a $0^\circ C$. Condiciones de adsorción: a) mezcla que contiene 9 ppm C_2H_4 /10% O_2 /balance N_2 ; b) mezcla que contiene 9 ppm C_2H_4 /100 ppm CO_2 /10% O_2 /balance N_2 ; y c) mezcla que contiene 9 ppm C_2H_4 /0.66% H_2O /10% O_2 /balance N_2 . $WHSV=12 L \cdot g \text{ ads}^{-1} \cdot h^{-1}$.

El prototipo necesario se muestra en la Figura 5.18 donde se tienen dos unidades de adsorción de etileno, para que una siempre esté operación, mientras la otra se regenera. Dos unidades de secado del aire, equipada con tamices moleculares, de preferencia 13X, 4A, y un sistema de regeneración que bien puede ser mediante un tratamiento térmico a elevada temperatura o por el método de adsorción por cambio de presión (PSA).

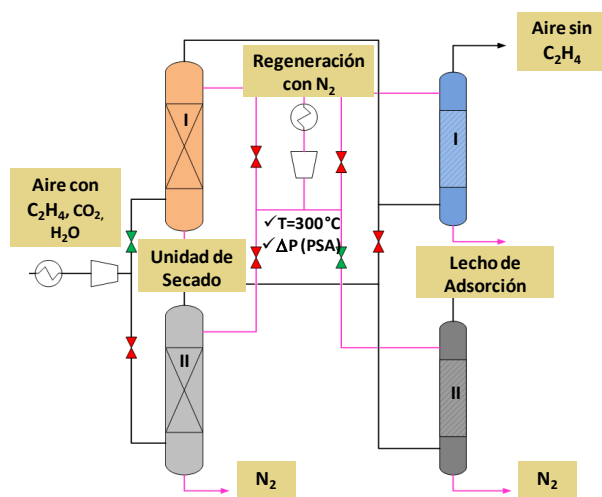


Figura 5.18. Prototipo de Adsorción de Trazas de Etileno en presencia de CO_2 y Agua.

Como estrategia adicional se evaluó la capacidad de adsorción de la zeolita SSZ-13 pura sílice, debido a las propiedades hidrofóbicas intrínsecas de este material. Adicionalmente, se preparó una muestra de Ag-SSZ13 con intercambio total de los cationes de compensación de carga de la zeolita por iones de Ag^+ , resultando en un ligero incremento en su capacidad de adsorción en presencia de agua (Ver Tabla 5.8).

Tabla 5.8. Capacidades de adsorción de C_2H_4 en presencia de Agua

Muestra	Capacidad de Adsorción (L Kg ads ⁻¹) ^[a]
SSZ13 pura sílice	1.25
20% Ag/SSZ13	1.5

a) L Kg ads⁻¹: Capacidad de adsorción en litros de C_2H_4 por Kg de adsorbente (Ag-zeolita).

Condiciones de adsorción: a) mezcla que contiene 10 ppm C_2H_4 /10% O_2 /balance N_2 ; a presión atmosférica y 0°C. WHSV=12 L • g adsorbente⁻¹•h⁻¹.

5.4.6-5.4.9. Ejemplo de aplicación práctica

Un ejemplo de aplicación del adsorbente, sería en el transporte de una carga de fruta. Considerando un *container* con una carga de 30 Ton de tomates, que deben ser transportados durante 7 días, sería necesario eliminar 50.4 L C₂H₄/Kg adsorbente (velocidad de producción máxima 10 mL kg⁻¹ h⁻¹) para lo cual únicamente se necesitarían 4 Kg de Ag-CHA para eliminar todo el etileno producido durante 7 días sin necesidad de regenerar el adsorbente hasta el final del trayecto. Adicionalmente, el volumen ocupado para almacenar este adsorbente sería muy pequeño, se necesitaría un lecho de adsorción de h= 45cm y r=12 cm y una unidad de secado de aire de h= 80cm y r=19 cm.

Este sistema podría escalarse a volúmenes mayores como los ocupados en las cámaras de refrigeración únicamente considerando el sistema de regeneración del adsorbente mencionado anteriormente. Estos resultados nos permiten concluir que el sistema presentado, utilizando, Ag-CHA como adsorbente, podría ser una tecnología competitiva para eliminar trazas de etileno a nivel comercial.

5.5. Conclusiones

De los resultados mostrados en el presente capítulo se puede concluir que:

- La incorporación de AgNO_3 , por el método de intercambio iónico, en las zeolitas SSZ-13, SSZ-39, ITQ-29, 5A y MOR permitió aumentar significativamente y por consiguiente la formación de complejos π entre la Ag y el C_2H_4 .
- Se encontraron diferencias en las capacidades de adsorción de trazas de etileno, entre las muestras Ag-zeolita preparadas. Siendo, Ag-SSZ13, Ag-MOR Ag-5A los adsorbentes que presentaron mejor capacidad de adsorción de etileno por centro metálico y metro cuadrado.
- Se estableció que, es muy probable que el empleo de zeolitas de poro pequeño y poro medio favorezcan la dispersión de las partículas de Ag en la zeolita, lo que es muy importante para aumentar la formación de complejos π y consecuentemente mejorar la capacidad de adsorción de etileno.
- Se compró por UV-Vis y H_2 -TPR que el pretratamiento de 350°C en flujo de nitrógeno deja especies de Ag reducida en los canales de la zeolita.

Con formato: Párrafo de lista, Con viñetas + Nivel: 1 + Alineación: 0.63 cm + Sangría: 1.27 cm

- Se encontraron diferencias en la estabilidad y cantidad de especies $\text{Ag}^{\delta+}$ formadas de las muestras Ag-SSZ-13, Ag-SSZ-39, Ag-ITQ-29, Ag-5A y Ag-MOR. De entre estas muestras las que presentan mayor cantidad de especies Ag^+ son Ag-SSZ-13, Ag-5A y Ag-MOR; con lo que se pudo confirmar el papel determinante que tienen estas especies en la adsorción de trazas de etileno a baja temperatura.
- Se evaluó la estabilidad cíclica del mejor adsorbente, Ag-SSZ13. Después de seis ciclos sucesivos de adsorción-desorción de C_2H_4 , el adsorbente había disminuido aproximadamente un 30% de su capacidad para adsorber etileno.
- Se observó que la concentración de Ag empleada no representa un cambio significativo en el tamaño medio de las nanopartículas. Sin embargo, la capacidad de adsorción de C_2H_4 por átomo de Ag, disminuye conforme aumenta la cantidad de metal soportada. De entre las muestras estudiadas, la de 1% Ag-SSZ13 fue la que presentó una mayor actividad específica (por átomo de metal) en la adsorción de trazas de etileno a baja temperatura.
- Se evaluó el efecto que pudiera ejercer la presencia de otras moléculas, como H_2O y/o CO_2 en la capacidad de adsorción de trazas de C_2H_4 .

- Se demostró que la presencia de H_2O y/o CO_2 compiten con el C_2H_4 por los sitios activos. Sin embargo, en presencia de C_2H_4 - CO_2 el adsorbedor de 1% y 5% Ag-SSZ13 mantienen alta selectividad para adsorber C_2H_4 en presencia de CO_2 , lo que en principio permitiría su empleo en aplicaciones hortícolas. Por otro lado, la presencia de agua en el sistema disminuye drásticamente la capacidad de adsorción de C_2H_4 del adsorbente, por lo que sería necesario instalar una unidad de secado del aire mediante un sistema de tamices moleculares, previamente a la unidad de adsorción de etileno.
- El prototipo presentado para la adsorción de etileno en presencia de dióxido de carbono y agua, utilizando Ag-CHA como adsorbente, podría ser una tecnología competitiva para eliminar trazas de etileno a nivel comercial.

Bibliografía

1. Saltveit, M.E., *Effect of ethylene on quality of fresh fruits and vegetables*. Postharvest Biology and Technology, 1999. **15**(3): p. 279-292.
2. Abeles, F.B.M., P. W.; Saltveit, M. E., Jr. , *Ethylene in Plant Biology*. 1992: 2nd ed., Academic Press:San Diego, CA. 414.
3. Kader, A.A., Hortscience 2003. **38**(5).
4. Chaves, A.L.S. and P.C.d. Mello-Farias, *Ethylene and fruit ripening: from illumination gas to the control of gene expression, more than a century of discoveries*. Genetics and Molecular Biology, 2006. **29**: p. 508-515.
5. Wills, R.B.H., et al., *Ripening of climacteric fruits initiated at low ethylene levels*. Australian Journal of Experimental Agriculture, 2001. **41**(1): p. 89-92.
6. Hirayama, H.K., T.; Sakurai, K., *Hydrocarbon-Adsorbent*. 2000, US.
7. Li, J., et al., *Efficient Elimination of Trace Ethylene over Nano-Gold Catalyst under Ambient Conditions*. Environ. Sci. Technol., 2008. **42**(23): p. 8947-8951.
8. Jiang, C., K. Hara, and A. Fukuoka, *Low-Temperature Oxidation of Ethylene over Platinum Nanoparticles Supported on Mesoporous Silica*. Angew. Chem., Int. Ed., 2013. **52**(24): p. 6265-6268.
9. Ma, C.Y., et al., *Mesoporous Co₃O₄ and Au/Co₃O₄ Catalysts for Low-Temperature Oxidation of Trace Ethylene*. J. Am. Chem. Soc., 2010. **132**(8): p. 2608-2613.
10. College, R.T.Y.G.S.b.A.P.I. and P. 1997., *Gas Separation by Adsorption Processes*., ed. I. College and Press. 1997.

11. Van Miltenburg, A., et al., *Adsorptive separation of light olefin/paraffin mixtures*. Chem. Eng. Res. Des., 2006. **84**(A5): p. 350-354.
12. Rege, S.U., J. Padin, and R.T. Yang, *Olefin/paraffin separations by adsorption: π -complexation vs. kinetic separation*. AIChE J., 1998. **44**(4): p. 799-809.
13. Xie, X., et al., *Low-temperature oxidation of CO catalysed by Co₃O₄ nanorods*. Nature (London, U. K.), 2009. **458**(7239): p. 746-749.
14. Padin, J. and R.T. Yang, *New sorbents for olefin/paraffin separations by adsorption via π -complexation: synthesis and effects of substrates*. Chem. Eng. Sci., 2000. **55**(14): p. 2607-2616.
15. Zhou, J., et al., *Removal of C₂H₄ from a CO₂ stream by using AgNO₃-modified Y-zeolites*. Ind. Eng. Chem. Res., 2006. **45**(18): p. 6236-6242.
16. Patdhanagul, N., et al., *Ethylene adsorption on cationic surfactant modified zeolite NaY*. Microporous Mesoporous Mater., 2010. **131**(1-3): p. 97-102.
17. Aguado, S., et al., *Absolute Molecular Sieve Separation of Ethylene/Ethane Mixtures with Silver Zeolite*. A. J. Am. Chem. Soc., 2012. **134**(36): p. 14635-14637.
18. Anesbach, S.M., Carrado, K. A., Dutta, P. K., *Gas separation by zeolites.*, in *In Handbook of Zeolite Science and Technology*. 2003, eds. New York: Marcel Dekker, Inc.
19. Xie, Y., Bu, N., Liu, J., Yang, G., Qiu, J., Yang, N., Tang, Y. , in *US Patent 4917711*. 1990.
20. Yang, R., Padin, J., Rege, S., in *US Patent 6423881*,. 2002.

21. Liu, Z.-X., et al., *Nano-sized carbon hollow spheres for abatement of ethylene*. Top. Catal., 2006. **39**(3-4): p. 221-226.
22. Baes, C.F.M., R. E., , *The Hydrolysis of Cations*, ed. Wiley. 1976, New York.
23. Ben-Amotz, D. and D.R. Herschbach, *Estimation of effective diameters for molecular fluids*. J. Phys. Chem., 1990. **94**(3): p. 1038-47.
24. Chan, S.S., et al., *C2 and C3 hydrocarbon separations in poly(1,5-naphthalene-2,2'-bis(3,4-phthalic) hexafluoropropane) diimide (6FDA-1,5-NDA) dense membranes*. J. Membr. Sci., 2002. **210**(1): p. 55-64.
25. Shi, C., et al., *Investigation on the catalytic roles of silver species in the selective catalytic reduction of NOx with methane*. Appl. Catal., B, 2004. **51**(3): p. 171-181.
26. Tao, F.F., et al., *Understanding complete oxidation of methane on spinel oxides at a molecular level*. Nat. Commun., 2015. **6**: p. 7798.
27. Gellens, L.R., W.J. Mortier, and J.B. Uytterhoeven, *Oxidation and reduction of silver in zeolite Y: a structural study*. Zeolites, 1981. **1**(2): p. 85-90.
28. Gellens, L.R., W.J. Mortier, and J.B. Uytterhoeven, *On the nature of the charged silver clusters in zeolites of type A, X and Y*. Zeolites, 1981. **1**(1): p. 11-18.
29. Gellens, L.R., et al., *The nature of the charged silver clusters in dehydrated zeolites of type A*. J. Phys. Chem., 1981. **85**(19): p. 2783-8.
30. Yang, R.T. and E.S. Kikkinides, *New sorbents for olefin/paraffin separations by adsorption via π -complexation*. AIChE J., 1995. **41**(3): p. 509-17.

31. Chen, N. and R.T. Yang, *Ab Initio Molecular Orbital Study of Adsorption of Oxygen, Nitrogen, and Ethylene on Silver-Zeolite and Silver Halides*. Ind. Eng. Chem. Res., 1996. **35**(11): p. 4020-4027.
32. Sierra, L.R., et al., *Semiempirical calculations and structure and reactivity in zeolite systems*. Folia Chim. Theor. Lat., 1993. **21**(1,2): p. 39-59.
33. Triebe, R.W., F.H. Tezel, and K.C. Khulbe, *Adsorption of methane, ethane and ethylene on molecular sieve zeolites*. Gas Separation and Purification, 1996. **10**(1): p. 81-84.
34. Trinh, Q.H. and Y.S. Mok, *Effect of the adsorbent/catalyst preparation method and plasma reactor configuration on the removal of dilute ethylene from air stream*. Catalysis Today, 2015. **256, Part 1**: p. 170-177.
35. Kim, Y. and K. Seff, *An x-ray diffraction study of Na,Ag-A reduced by hydrogen. Silver(3+) and silver(2+) clusters*. Bull. Korean Chem. Soc., 1984. **5**(4): p. 135-40.
36. Hutson, N.D., et al., *Silver Ion-Exchanged Zeolites Y, X, and Low-Silica X: Observations of Thermally Induced Cation/Cluster Migration and the Resulting Effects on the Equilibrium Adsorption of Nitrogen*. Chem. Mater., 2000. **12**(10): p. 3020-3031.
37. Jayaraman, A., et al., *Deactivation of π -complexation adsorbents by hydrogen and rejuvenation by oxidation*. Ind. Eng. Chem. Res., 2001. **40**(20): p. 4370-4376.
38. Choudary, N.V., et al., *Adsorption of light hydrocarbon gases on alkene-selective adsorbent*. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2002. **41**(11): p. 2728-2734.

39. Newalkar, B.L., et al., *Exploring the Potential of Mesoporous Silica, SBA-15, as an Adsorbent for Light Hydrocarbon Separation*. Chem. Mater., 2002. **14**(1): p. 304-309.
40. Rodríguez-León, E., et al., *Synthesis of silver nanoparticles using reducing agents obtained from natural sources (Rumex hymenosepalus extracts)*. Nanoscale Research Letters, 2013. **8**(1): p. 318.
41. Mendivil, M.I., et al., *Synthesis of silver nanoparticles and antimony oxide nanocrystals by pulsed laser ablation in liquid media*. Applied Physics A, 2013. **110**(4): p. 809-816.
42. Shibata, J., et al., *Ag cluster as active species for SCR of NO by propane in the presence of hydrogen over Ag-MFI*. J. Catal., 2004. **222**(2): p. 368-376.
43. Texter, J., T. Gonsiorowski, and R. Kelleman, *Physical Review B*, 1981. **23**(9): p. 4407-4418.
44. Gachard, E., J. Belloni, and M.A. Subramanian, *Optical and EPR spectroscopic studies of silver clusters in Ag,Na-Y zeolite by [gamma]-irradiation*. Journal of Materials Chemistry, 1996. **6**(5): p. 867-870.
45. Linnert, T., et al., *Long-lived nonmetallic silver clusters in aqueous solution: preparation and photolysis*. Journal of the American Chemical Society, 1990. **112**(12): p. 4657-4664.
46. Michalik, J., et al., *ESR and optical studies of cationic silver clusters in zeolite rho*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 1998. **232**(1): p. 135-138.
47. Bethke, K.A. and H.H. Kung, *Supported Ag Catalysts for the Lean Reduction of NO with C3H6*. Journal of Catalysis, 1997. **172**(1): p. 93-102.

48. Bogdanchikova, N., et al., *On the nature of the silver phases of Ag/Al₂O₃ catalysts for reactions involving nitric oxide*. Applied Catalysis B: Environmental, 2002. **36**(4): p. 287-297.
49. Beyer, H.K. and P.A. Jacobs, *Chemical evidence for charged clusters in silver zeolites*. Stud. Surf. Sci. Catal., 1982. **12**(Met. Microstruct. Zeolites: Prep. - Prop. - Appl.): p. 95-102.
50. Wolan, J.T. and G.B. Hoflund, *Surface characterization study of AgF and AgF₂ powders using XPS and ISS*. Appl. Surf. Sci., 1998. **125**(3/4): p. 251-258.
51. Richter, M., et al., *Combinatorial preparation and high-throughput catalytic tests of multi-component deNO_x catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, 2002. **36**(4): p. 261-277.
52. Ferreira, L., et al., *Antimicrobial activity of faujasite zeolites doped with silver*. Microporous and Mesoporous Materials, 2012. **160**: p. 126-132.
53. Salama, T.M., et al., *X-ray absorption spectroscopic and electron paramagnetic resonance studies on the strong metal-support interaction of platinum supported on titania dispersed on silica*. J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1993. **89**(12): p. 2067-73.
54. Berndt, H., et al., *Influence of Bronsted acidity on the redox properties of silver species in zeolite mordenite*. J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1998. **94**(14): p. 2043-2046.
55. Paryczak, T., J. Goralski, and K.W. Jozwiak, *Temperature-programmed reduction and oxidation of bimetallic catalysts rhodium-silver/alumina*. React. Kinet. Catal. Lett., 1981. **16**(2-3): p. 147-50.

56. Koranyi, T.I., et al., *Comparison of (non)-sulfided NiNaY zeolite catalysts prepared by ion-exchange and impregnation by xenon adsorption and xenon-129 NMR*. Catal. Lett., 1993. **17**(1-2): p. 105-16.
57. Divakar, D., et al., *Catalytic oxidation of trichloroethylene over Fe-zeolites*. Catal. Today, 2011. **176**(1): p. 357-360.
58. Domínguez, I., et al., *Influence of modified atmosphere and ethylene levels on quality attributes of fresh tomatoes (Lycopersicon esculentum Mill.)*. Food Chemistry, 2016. **209**: p. 211-219.
59. Paul, V. and R. Pandey. *Internal atmosphere of fruits: role and significance in ripening and storability*. 2016. CRC Press.
60. Halasz, I., S. Kim, and B. Marcus, *Hydrophilic and hydrophobic adsorption on Y zeolites*. Molecular Physics, 2002. **100**(19): p. 3123-3132.
61. Fajula, F. and D. Plee, *Application of molecular sieves in view of cleaner technology. Gas and liquid phase separations*, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, M.S.H.G.K. J.C. Jansen and J. Weitkamp, Editors. 1994, Elsevier. p. 633-651.
62. Tsutsumi, K., T. Kawai, and T. Yanagihara, *Adsorption Characteristics of Hydrophobic Zeolites*. Studies in Surface Science and Catalysis, 1994. **83**: p. 217-224.
63. Beaumont, R., B.-H. Ha, and D. Barthomeuf, *Comparison of adsorption and catalysis on sodium, potassium, and calcium faujasite type zeolites*. J. Catal., 1975. **40**(2): p. 160-5.

Bibliografía

Capítulo 6. Procedimiento Experimental y Caracterización

6.1 Reactivos Utilizados

Los reactivos y disolventes empleados en la presente tesis doctoral fueron suministrados por casas comerciales y se utilizaron sin purificación adicional a menos que se indique lo contrario.

6.2 Preparación de Nanopartículas Metálicas Soportadas

6.2.1 Catalizadores Comerciales utilizados

Durante el desarrollo de la presente tesis doctoral se utilizaron diversos catalizadores comerciales como punto de referencia en el comportamiento de los materiales sintetizados.

Los catalizadores de referencia 1% Pd sobre carbón activo y 5% Pt/ Al_2O_3 y 5% Pd/ Al_2O_3 se obtuvieron de Sigma-Aldrich Company. Por su parte el catalizador de 1% Au/ TiO_2 es suministrado por ABCR.

6.2.2 Síntesis de catalizadores de Pt soportado

Los catalizadores de Pt soportado sobre Al_2O_3 , TiO_2 y carbón activo, utilizados a lo largo del apartado 3.4.3, se prepararon mediante la técnica de impregnación a volumen de poro. La deposición de platino se llevó a cabo agregando una disolución acuosa de H_2PtCl_6 (hexahidratado, Aldrich, >37.5 Pt), conteniendo la cantidad requerida de platino sobre el soporte deseado, de forma que éste quede impregnado a volumen de poro.

Como ejemplo de síntesis a continuación se describe la preparación de catalizadores de Pt/C; 1.2 ml de una solución acuosa con 10.62 mg de H_2PtCl_6 se pusieron en contacto con 2 g de Carbón activo (Darco KB-B) para preparar un catalizador con 0.2%Pt/C, posteriormente las muestras se secaron a 373K durante 12h y el polvo resultante se introduce a un reactor de lecho fijo con un flujo de H_2 a 50ml/min a la temperatura seleccionada (normalmente 573K) durante 3h.

Los soportes empleados pertenecen a las siguientes casas comerciales: TiO_2 , Degussa; $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Merck; carbón activo; Darco KB-B, Aldrich; y grafito, Aldrich.

6.2.3 Síntesis de catalizadores de Ru soportado

Los catalizadores de Ru soportado sobre carbono, utilizados a lo largo del apartado 3.4.5, se prepararon por una técnica de impregnación a volumen de poro análoga a la indicada para los catalizadores de Pt, utilizando en este caso RuCl_3 (Aldrich, Ru 45%), como precursor de la fase activa. Tras homogeneizar el gel resultante, el catalizador se secó en una estufa convencional a 100 °C durante toda la noche. Finalmente, la muestra se redujo bajo flujo de H_2 (50 mL/min) a la temperatura deseada (normalmente 450 °C) durante 3 horas.

6.2.4 Síntesis de catalizadores de Pd soportado

Los catalizadores de Pd soportado sobre carbón activo y TiO_2 , utilizados a lo largo del apartado 3.4.5, se prepararon por una técnica de impregnación a volumen de poro análoga a la indicada para los catalizadores de Pt, utilizando en este caso PdCl_2 (Aldrich, 99%), como precursor de la fase activa. Tras homogeneizar el gel resultante, el catalizador se secó en una estufa convencional a 100 °C durante toda la noche. Finalmente, la muestra se redujo bajo flujo de H_2 (50 mL/min) a la temperatura deseada (normalmente 450 °C) durante 3 horas.

6.2.5 Síntesis de catalizadores de Au/ TiO_2

Los catalizadores de Au/ TiO_2 utilizado en este proyecto se sintetizó conforme al método de deposición-precipitación de oro sobre TiO_2 (P-25, Degussa) a pH controlado. La deposición-precipitación del oro se llevó a cabo adicionando el soporte a una disolución acuosa de HAuCl_4 (0,01M), previamente ajustada, con un disolución 0.2 M de NaOH, a un pH de síntesis determinado; en este caso pH=7. Por ejemplo, para preparar 1 g de catalizador conteniendo 1 % Au en peso, se utilizaron 50 mg de HAuCl_4 . La eficiencia de la deposición del Au/ TiO_2 es del 70%, por lo que para obtener un 1% de Au se deben hacer los cálculos con 1.4%.

La disolución de oro, junto con el soporte, se mantuvo a 70 °C bajo una vigorosa agitación durante 2 horas, controlando continuamente el pH al valor de consigna. Finalmente, se filtró la muestra, se lavó con agua desionizada hasta eliminar completamente los cloruros, se secó en una estufa a 110 °C y se calcinó a 400 °C en atmósfera de aire.

6.2.6 Síntesis de catalizadores de Pt-Au/TiO₂ y Pd-Au/TiO₂

Una vez obtenido el catalizador de Au/TiO₂ éste se impregna a volumen de poro con la cantidad deseada de Pt (H₂PtCl₆·6H₂O; Aldrich, >37.5 Pt) o Pd (PdCl₂; Aldrich, 99%). Tras homogeneizar el gel resultante, el catalizador se secó en una estufa convencional a 110 °C durante toda la noche. Finalmente la muestra se redujo bajo flujo de H₂ (50 mL/min) a la temperatura deseada (normalmente 450 °C) durante 3 horas.

6.3 Zeolitas comerciales empleadas

La zeolitas comerciales empleadas son CBV10A, CBV-720 (Zeolyst), la zeolita tipo 5A es de Sigma-Aldrich.

6.4 Síntesis de Zeolitas

6.4.1 Zeolita SSZ-13

Se mezclan 4494.4mg de una disolución acuosa de hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH, Sigma Aldrich, 35% en peso en agua) con 2047.1 mg de una disolución acuosa al 20% en peso de hidróxido sódico (NaOH, Sigma-Aldrich, 98%) y 9525.0 mg de agua Mili-Q. La mezcla se mantiene en agitación para su homogenización. Finalmente, se adicionan 3670.2mg de zeolita Y (CBV-712, relación molar SiO₂/Al₂O₃=12) y se mantiene la mezcla en agitación hasta lograr la concentración deseada. La composición del gel final es:



Este gel se transfiere a un autoclave de acero con camisa de teflón y se calienta a 160°C durante 7 días. Transcurrido este tiempo, el producto obtenido se recupera mediante filtración y es lavado con abundante agua. Mediante difracción de rayos X se observa que el sólido obtenido presenta los picos característicos de la estructura CHA. El rendimiento de sólido obtenido es mayor del 85%. [1]

6.4.2 Zeolita ITQ-29

Síntesis de 4-metil-2,3,6,7-tetrahidro-1H,5H-pirido[3,2,1-ij]-quinolinio[2]

Se añaden 4.7 g de anilina (0.05 mol), 21.2 g de carbonato de sodio (0.2 mol) y 126.4 g de 1-bromo-3-cloropropano (0.75 mol) a un recipiente de reacción equipado con agitación magnética y un condensador. La mezcla de reacción se calienta con agitación vigorosa bajo atmósfera de nitrógeno aumentando gradualmente la temperatura (de 70°C durante 1h a 160°C durante 24h). Después de enfriar, la solución se basifica con NaOH y se extrae con 3 porciones de éter. Los extractos orgánicos se lavan con agua y se tratan con ácido clorhídrico 2N. El extracto ácido resultante se basifica con NaOH y se extrae con éter. El extracto etéreo se lava con salmuera y se seca sobre Na₂SO₄ anhidro. El disolvente se evapora a presión reducida para dar la amina. La amina se cuaterniza con yoduro de metilo; para esto se carga un matraz de fondo redondo de 250 ml con 10 g (0.0578 moles) de amina y 100 ml de CHCl₃. Se añade una solución de 24.5 g (0.173 moles) de yoduro de metilo y la mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante tres días, después se añade yoduro de metilo en

exceso (0.173 moles) y se agita a temperatura ambiente durante 3 días. Se recupera el sólido por filtración, y se lava exhaustivamente con éter y se seca.

Síntesis de la zeolita de ITQ-29: se sintetiza en medio fluoruro a partir de un gel con la siguiente composición molar: $0.67 \text{ SiO}_2 : 0.33 \text{ GeO}_2 : 0.02 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 0.5 \text{ ROH} : 0.5 \text{ HF} : 7 \text{ H}_2\text{O}$. El gel se prepara hidrolizando ortosilicato de tetraetilo (TEOS) e isopropóxido de aluminio en una solución acuosa de hidróxido de 4-metil-2,3,6,7-tetrahidro-1H, 5H-pirido [3.2.1-ij] quinolinio (ROH) y Tetrametilamonio (TMAOH), a continuación se añade la cantidad apropiada de GeO_2 y la mezcla se agita hasta que el etanol formado por hidrólisis de TEOS y el exceso de agua se evaporan para alcanzar la composición de gel dada anteriormente. Finalmente, se añade una solución acuosa de HF (50%) y la mezcla se introduce en un autoclave de acero revestido con Teflon, se calienta a 408°C por 7 días. A continuación, el autoclave se enfría, se filtra, se lava con agua destilada y se seca a 100°C .

6.4.3 Zeolita SSZ-39

Síntesis de N, N-dimetil-3, 5-dimethylpiperidinium (DMP) N, N-dimetil-3, 5-dimethylpiperidinium (DMP): 10 g de 3, 5-dimethylpiperidine (C_7H_{15} , Acros Organics, 96%, mezcla de cis-trans) se mezclan con 140 ml de metanol (CH_3OH , Scharlab, 99.9%) y 19,5 g de carbonato de potasio (KHCO_3 , Sigma Aldrich, 99.7%). 54 g de yoduro de metilo (CH_3I , Sigma Aldrich, 99.9%) se añade gota a gota; mezcla resultante se mantiene en agitación durante 7 días. Después de este

tiempo, el MeOH se quita parcialmente bajo vacío, y la sal de yodo se precipita por adición de éter dietílico. Para su uso en la síntesis de zeolitas, el producto final se intercambia a la forma de hidróxido con una resina de intercambio de ion hidróxido disponible comercialmente (Dowex SBR).

Síntesis de la zeolita de SSZ-39 con DMP: en primer lugar, la solución acuosa de N, N-dimetil-3, 5-dimethylpiperidinium (DMP) hidróxido se mezcla con una solución acuosa al 20% peso de hidróxido de sodio (NaOH granulado, Scharlab). Después, los cristales de zeolita USY (CBV-720 con $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 21$) fueron introducidos en la solución anterior, y la mezcla resultante se agita hasta homogeneización completa. La composición química del gel de síntesis es SiO_2 : Al_2O_3 de 0.045: NaOH 0,2: DMP 0,2: 15 H_2O . El gel se transfiere a un autoclave de acero inoxidable con revestimiento de teflón. La cristalización se realiza a 135° C durante 7 días en condiciones estáticas. El producto sólido se filtra, lava con agua y se seca a 100 °C. La muestra se calcina en aire a 550° C durante 4 horas. La forma ácida del material N-SSZ-39 se obtiene por intercambio de iones de la muestra calcinada con solución de NH_4Cl de 2,5 M (80° C y relación de líquido a sólido de 10) durante 2 horas. Finalmente, la muestra de NH_4 se calcina a 500 ° C durante tres horas en aire.[1]

6.5 Síntesis de Zeolitas Intercambiadas con Ag

Las zeolitas microporosas con Ag se sintetizaron empleando técnicas convencionales de intercambio iónico. Por ejemplo, para preparar una muestra con 5% peso, la zeolita deseada se intercambió con 4753mg de una solución de 0.1M de nitrato de plata a una concentración de 100ml/g de zeolita, la muestra se lavó y secó en una estufa a 100°C. La muestra resultante se calcinó a 50 ml/min en flujo de N₂ a 350 °C durante 1 h. La zeolita resultante con los iones de plata intercambiados recibe el nombre de "Ag-SS13", "Ag-5A", "Ag-Y", "Ag-MOR", "Ag-ITQ29" y "Ag-SSZ39", haciendo referencia a la zeolita que se emplea como soporte.

6.6 Análisis de Reactividad

6.6.1 Acoplamiento de grupos Nitro, Aldehídos e H₂

Las hidrogenaciones se realizaron en un reactor tipo Batch de 2 ml (SUPELCO), que es resistente a altas presiones. Para estas reacciones se introdujeron 900 mg de la mezcla de reacción correspondiente (normalmente 6% mol de nitrocompuesto, 3% mol de aldehído, 0.5 % en moles de p- xileno como estándar interno y 90,5 % en moles de disolvente), junto con la cantidad deseada de catalizador (típicamente 50 mg para catalizadores de Pt y 100mg en el caso de catalizadores de Au). Después de sellar el reactor, el aire del interior se purgó mediante tres ciclos de presurización-despresurización con H₂ a 5-10 bar y se calentó el reactor a la temperatura deseada con un nivel de agitación de

1 000 rpm. Durante el experimento, se extrajeron alícuotas y la mezcla líquida se analizó mediante cromatografía de gases y espectrometría de masas. Los compuestos fueron identificados por comparación con productos comerciales puros o sintetizados para dicho propósito.

Para el cálculo de la conversión y rendimiento se utilizó el método de patrón interno empleando el p-xileno como patrón.

6.6.2 Experimentos de escalabilidad

A pesar de la pequeña escala utilizada durante los estudios catalíticos anteriores (1 mL), se ha comprobado para las hidrogenaciones de grupos nitro, los resultados resultan escalables a volúmenes de reacción mayores.

Se realizaron experimentos equivalentes a los descritos con viales de 2 mL, pero utilizando reactores de mayor tamaño (25 mL). En las condiciones escaladas se mantuvo la misma relación molar de la alimentación relación a la temperatura de reacción a 308K a una presión de H₂ de 5bar, incrementando de manera proporcional las cantidades utilizadas de mezcla reactiva y catalizador (16 g de alimento y 100mg de catalizador).

6.6.3 Experimentos de regenerabilidad

Por su parte, la estabilidad de los catalizadores de Pt/C y Au/TiO₂ para hidrogenar compuestos nitro se evaluó a través de la hidrogenación de nitrobenzono y 5-metil furfural y nitrociclohexano y 5-metil furfural, respectivamente. En el caso de Pt/C los experimentos se

realizaron utilizando 50mg de catalizador para reaccionar con 900ml de mezcla reactiva a 40°C y 5bar de H₂; cuando la reacción se completó, se detuvo la reacción y el catalizador se filtró y se lavó con etanol (2 veces) y agua (1 vez); finalmente se secó toda la noche en una estufa a 100°C y se volvieron a emplear en reacción.

Para el catalizador de Au/TiO₂ los experimentos se realizaron utilizando 100mg de catalizador para reaccionar con 900ml de mezcla reactiva a 80°C y 10bar de H₂; cuando la reacción se completó, se detuvo la reacción y el catalizador se filtró y se lavó con etanol (2 veces) y agua (1 vez); finalmente se calcinó en flujo de aire a 450°C durante 6 horas y se vuelve a emplear en reacción.

6.6.4 Análisis de Adsorción de trazas de Etileno a baja Temperatura

Los experimentos de adsorción de las muestras realizaron en un reactor tubular de flujo continuo tipo U a 0°C y 1 atmósfera absoluta fluyendo 40 ml/min de una mezcla de gases que contiene 10 ppm C₂H₄/10% O₂/balance N₂ sobre la muestra, consistente de una mezcla 5 mg de zeolita intercambiada con plata y 200 mg de carburo de silicio. El sistema de reacción está equipado con un filtro de humedad y otro filtro de ascarita-NaOH para eliminar trazas de agua y CO₂ respectivamente. Después de conectar el reactor a las tomas de entrada y salida de gases se efectúa un pre tratamiento de la muestra a 300°C durante 1 hora en flujo de nitrógeno y el efluente de reacción se analiza mediante cromatografía de gases.

Los cálculos para medir las capacidades de adsorción de las muestras se llevaron a cabo de acuerdo con las definiciones estándar:

$$C_{ads\ mix} = \frac{(F^0)(t)}{m_{ads}}$$

Donde:

$C_{ads\ mix}$ = Capacidad de adsorción del gas de entrada en $L_{mix} \cdot Kg_{ads}^{-1}$

F^0 = Flujo de gas de entrada en $L \cdot min^{-1}$

m_{ads} = masa del adsorbente empleado en Kg

Como la corriente de gas de entrada tiene una concentración de 10ppm de C_2H_4 , en forma volumétrica corresponde a $10 \mu L \cdot L_{mix}^{-1}$

$$C_{ads\ C_2H_4} = 1 \times 10^{-5} (C_{ads\ mix})$$

Donde:

$C_{ads\ C_2H_4}$ = Capacidad de adsorción del gas de entrada en $L_{C_2H_4} \cdot Kg_{ads}^{-1}$

6.7 Técnicas de caracterización

6.7.1 Análisis Elemental (AE)

El contenido de carbono, nitrógeno e hidrógeno de las nitronas sintetizadas se cuantificaron con un analizador Fisons EA 1108CHN-S.

6.7.2 Análisis Termogravimétrico (DTA/TGA)

El análisis termogravimétrico de un sólido permite conocer los cambios de masa que sufre la muestra durante una rampa de calentamiento programada, mientras que el análisis térmico diferencial (DTA) permite determinar la naturaleza del proceso, midiendo la diferencia de la temperatura entre el evento térmico y una referencia, diferenciando entre procesos endotérmicos y exotérmicos.

Los experimentos de termogravimetría (TG) se llevaron a cabo en un equipo Mettler Toledo TGA/SDTA851e. Las muestras a analizar (5-10 mg) fueron tratadas hasta 600°C, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min, en corriente de aire o nitrógeno con un flujo de 20 ml/min.

6.7.3 Espectroscopía de Reflectancia Difusa Ultravioleta-Visible (UV-Vis)

Los espectros de UV-vis se midieron en un espectrofotómetro modelo UV0811M209 (Varian).

6.7.4 Análisis Químico por Espectroscopia de Emisión Atómica con

Plasma Acoplado Inductivamente, (ICP-AES)

El contenido de los metales en los catalizadores soportados (Capítulo 3 y 4) se determinó por análisis químico después de la disolución de las muestras de catalizador (30-40 mg) en una solución de HCl (30%v/v)/HNO₃ (65%v/v)/HF (40%v/v) en proporciones volumétricas 3/1/1, en un equipo Varian 710-ES.

En el caso de los adsorbentes de Ag soportados sobre zeolitas (ver Capítulo 5), se determinó por análisis químico después de la disolución de las muestras de catalizador (30-40 mg) en una solución de HNO₃ (65%v/v)/HF (40%v/v) y H₂O₂ en diferentes proporciones volumétricas dependiendo de la zeolita utilizada, en un equipo Varian 710-ES.

6.7.5 Análisis Químico por Fluorescencia de Rayos X por Energía

Dispersiva (EDXRF)

El contenido de oro de los catalizadores de oro soportado (Capítulos 3 y 4) se determinaron por fluorescencia de rayos X por energía dispersiva en un espectrómetro PANalytical Minipal 4 EDXRF equipado con un ánodo de rodio operado a 30 kV y 300 mA, usando un filtro de Ag en atmósfera de aire.

6.7.6 Análisis Textural: Adsorciones de Nitrógeno y Argón

La técnica de adsorción y desorción cuantitativa de gases se emplea para obtener información acerca de las propiedades texturales de las zeolitas (superficie específica, diámetro y volumen de poro).

Las isothermas de adsorción/desorción de N_2 a la temperatura del nitrógeno líquido ($-196^{\circ}C$) se utilizaron para determinar el área específica, el volumen y la distribución del tamaño de poro de los materiales porosos estudiados. Estas isothermas, se registraron en un equipo Micromeritics ASAP-2000 a la temperatura de $-196^{\circ}C$. Las muestras (aprox. 200 mg) se tamizaron a tamaño de partícula de 0.2-0.4 mm y, posteriormente, se trataron a vacío durante 24 horas antes de realizar las medidas de adsorción a una temperatura de $400^{\circ}C$.

La superficie específica se calculó utilizando el modelo Brunauer-Emmet-Teller (BET).[3] El área y el volumen de microporo se obtuvieron utilizando el procedimiento denominado “método de la curva t ” (t -plot).[4]

Por otro lado, la distribución de diámetro de poro de los materiales, se obtuvo empleando el formalismo de Hovarth-Kawazoe,[3] a partir de la isoterma de adsorción de argón, realizada a la temperatura del argón líquido ($-188^{\circ}C$). Las medidas se realizaron en un equipo Micromeritics ASAP 2020.

6.7.7 Espectroscopía Infrarojo de Adsorción de CO (IR)

Los espectros infrarrojos de transformada de Fourier (FTIR) de CO adsorbido sobre distintos catalizadores metálicos, llevados a cabo a lo largo del apartado 3.4, se registraron con un espectrómetro FTIR Nexus 8700 equipado con un detector DTGS. La celda infrarroja de cuarzo se diseñó para tratar muestras *in situ* en condiciones de vacío o bajo flujo. La adsorción de CO sobre los catalizadores se llevó a cabo incrementando la presión de CO desde 2 mbar a 100mbar. Antes de la desorción, se evacuaron las muestras a 25 °C y 10^{-5} mbar durante 1 hora.

6.7.8 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X de una superficie proporciona la información cualitativa y cuantitativa de todos los elementos presentes (excepto H y He); además de proporcionar información sobre la química, la estructura electrónica, la organización y la morfología de una superficie.[5]

Los espectros de XPS se llevaron a cabo para determinar la estructura electrónica de las partículas de Ag en los adsorbentes soportados en zeolitas empleados para la eliminación de trazas de etileno, reportada en el Capítulo 5.

Las medidas de XPS se realizaron con un espectrómetro SPECS equipado con un detector multicanal Phoibos 150 MCD-9 y usando una fuente de rayos X no monocromática $MgK\alpha$ (1253.6 eV). Los espectros se registraron usando una energía de paso en el analizador de 30 V, una

fuentes de rayos X de 50 W de potencia y bajo una presión de operación de 10⁻⁹ mbar.

6.7.9 Microscopía de Transmisión Electrónica de Alta Resolución

(HRTEM/STEM)

Los experimentos se realizaron en un microscopio JEM 2100F de cañón de emisión de campo operado a 200 kV con un haz de electrones LaB6 operado a 200 kV en transmisión y scanning-transmisión (STEM). Este microscopio tiene una resolución de 0.19 nm estructural de 0.19 nm y permite investigaciones analíticas de alta resolución espacial. El análisis cristalográfico de fases se realizó sobre la base de transformadas de Fourier aplicadas en pequeñas regiones seleccionadas de las imágenes HRTEM. Las imágenes STEM se obtuvieron utilizando un detector HAADF (High Angle Annular Dark Field).

Por su parte, los análisis de los tamaños y distribuciones de tamaño de catalizadores utilizados a lo largo del presente proyecto se realizaron a través de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) en campo brillante con un microscopio JEM 2100F de cañón de emisión de campo operado a 200 kV. Las distribuciones de tamaño se determinaron a partir de un recuento mínimo de 100 partículas identificadas en diferentes micrografías de una misma muestra.

6.7.10 Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X permite obtener información sobre la estructura cristalina de los materiales debido a que cada material presenta un patrón de difracción de rayos X característico.[6, 7] Las medidas de difracción de rayos X fueron adquiridas sobre muestras en polvo, en geometría de Bragg-Bretano, empleando un difractómetro CUBIX de PANalytical equipado con un detector PANalytical X'Celerator. Se usó radiación de rayos X de Cu K α ($\lambda_1 = 1.5406 \text{ \AA}$, $\lambda_2 = 1.5444 \text{ \AA}$, $I_2/I_1 = 0.5$), y un voltaje e intensidad de tubo de 45 kV y 40 mA, respectivamente. La longitud del brazo del goniómetro es de 200 mm, y se utilizó una rendija variable con un área de muestra irradiada de 5 mm. El rango de medida fue de 2.0° a 90.0° (2θ), con un paso de 0.020° (2θ) y un tiempo de medida de 35 segundos por paso. La medida se realizó a 298 K, rotando la muestra durante la misma a 0.5 revoluciones por segundo.

6.7.11 Reducción con H₂ a Temperatura Programada (TPR)

La reducción con H₂ a temperatura programada permite llevar a cabo la caracterización de óxidos metálicos, óxidos mixtos metálicos y óxidos metálicos dispersados en un soporte. Este tipo de análisis aporta información sobre el número y tipo de especies presentes en el catalizador que se pueden reducir, así como de la temperatura de reducción de las mismas.

El estado de oxidación de las especies de cobre presentes en algunas de las muestras sintetizadas a lo largo de la presente tesis doctoral se

determinó mediante el uso de esta técnica. Para ello, se empleó un equipo Autochem 2910 (Micromeritics), a una temperatura comprendida entre 100 y 500°C, rango de temperaturas en el que generalmente se observan los distintos estados de oxidación de las especies de cobre, utilizando entre 90-150 miligramos de muestra con una granulometría comprendida entre 0.2-0.4 mm.

6.7.12 Desorción de C₂H₄ a Temperatura Programada (TPD)

La desorción a temperatura programada se basa en la quimisorción de un gas (C₂H₄) sobre el catalizador y, la posterior desorción de este gas mediante un aumento progresivo de la temperatura.

Los experimentos de TPD se llevaron a cabo en un equipo Autochem II (Micromeritics) empleando un detector de conductividad térmica (TCD) y un espectrómetro de masas GC-MS (OmniStar, Bzers Instruments) acoplado.

6.7.13 Cromatografía de gases (GC)

Para cuantificar los niveles de conversión y selectividad durante los experimentos de los Capítulos 3 y 4 se usó la técnica de cromatografía de gases. El equipo empleado fue un cromatógrafo Varian GC- 3380 equipado con una columna HP-5 (30 m x 0.25mm x 0.25 µm) cuya fase estacionaria está constituida por un 5% polisilarileno y 95% de polidimetilsiloxano, y un detector de ionización de llama (FID). El gas portador empleado fue He con una relación de división de 80 y la detección de FID a 300°C (aire = 300 ml /min, H₂ = 30ml/min).

Los cálculos de conversión, rendimientos y selectividades a una reacción de tiempo específico se llevaron a cabo de acuerdo con las definiciones estándar:

- $\% \text{ Conversión } (t) = \frac{n_R(0) - n_R(t)}{n_R(0)} * 100$
- $\% \text{ Selectividad } (t) = \frac{n_P(t)}{n_R(0) - n_R(t)} * 100$
- $\% \text{ Rendimiento } (t) = \frac{\% \text{ Conversión } \cdot \% \text{ Selectividad }}{100}$

Donde **n** [=] número de moles del reactivo limitante **R** o del producto **P**. Tanto **n** como **p** se determinan a partir de las áreas cromatográficas corregidas con los factores de respuesta obtenidos de los compuestos puros disponibles comercialmente o purificados para tal propósito.

Para cuantificar las curvas de saturación de los adsorbentes empleados en el Capítulo 5 se emplea la técnica de cromatografía de gases. El equipo empleado es un cromatógrafo Tracera GC-2010 Plus A equipado con un detector BID-2010 Plus que permite el análisis de hidrocarburos ligeros y gases inorgánicos con una elevada sensibilidad (hasta um límite de detección de 0.1 ppm). El sistema de columnas empleado consta de una columna Hayesep Q (30 m x 0.25mm x 0.25 µm) acoplada en serie a otra columna Porapak N 100/120 (1 m x

0.53 mm x 0.79 μ m) que trabaja en continuo a temperatura constante de 30°C. El gas portador empleado fue He con controlador de presión a 400 kPa y la detección del BID a 280°C.

6.7.14 Cromatografía de Gases Acoplada a Espectrometría de Masas

(GC-MS)

La identificación de los productos de reacción se realizó por comparación con los espectros de masas obtenidos con los de compuestos puros disponibles comercialmente o preparados por protocolos de síntesis conocidos. Los análisis se realizaron en un instrumento Agilent 6980N equipado con una columna HP-5MS (30 m x 0.25 mm x 0.25 μ m) y un analizador de detector cuadrupolo de ionización por impacto de electrones 5973N.

6.7.15 Espectrometría de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Los espectros ^1H , ^{13}C y DEPT se tomaron en CDCl_3 , CD_3CN y CD_2Cl_2 con tetrametilsilano (TMS) como estándar interno a 298 K en un Bruker Avance 300 MHz de frecuencia.

6.7.16 Obtención de Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción de alta resolución en el rango de baja presión (hasta 100 kPa) fueron medidas en un equipo volumétrico Micromeritics ASAP 2010. Para la obtención de una isoterma volumétrica es necesario dosificar una cantidad conocida de gas en la

cámara termostatzada que contiene la muestra desgasificada. Los gases se dosifican a la celda que contiene la muestra por expansión de los mismos desde un sistema de conducciones, comúnmente llamado *manifold*, el cual tiene un volumen perfectamente conocido por calibración con helio.

En segundo lugar, es importante conocer el volumen vacío existente en la celda que contiene la muestra que se mide mediante expansión de helio, el cual se asume que no se adsorbe a baja presión y a la temperatura del calibrado, normalmente cercana al ambiente. Así, por expansión del helio desde el *manifold* y, mediante el empleo de la correspondiente ecuación de estado, es posible conocer el volumen vacío de la celda con la muestra.

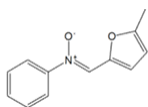
Una vez que se ha calibrado el volumen vacío del sistema, se procede a la medida de la isoterma. Para ello, el *manifold* se presuriza con el adsorbato a una presión y temperatura conocidas. Posteriormente, este gas se expanda hacia la muestra y, una vez alcanzado el equilibrio, se mide la presión y temperatura del sistema. Debido al gas que se adsorbe en el sólido, la caída de presión es mayor de la que correspondería únicamente debido al proceso de expansión, lo cual permite conocer los moles de gas adsorbido, por diferencia con los moles que deberían ocupar ese mismo volumen en ausencia de adsorbente. Este proceso se repite a cantidades crecientes de gas dosificado, con el fin de conocer la cantidad de gas adsorbido en función de la presión del sistema.

Para la adquisición de las isotermas se emplean 200 mg de adsorbente, previamente desgasificado tras ser sometido a 300 °C y vacío durante la noche.

6.8 Purificación y Caracterización de Nitronas

Los cálculos de rendimientos a productos aislados dados en la Tabla 3.4 se realizaron con 16g de alimento en un reactor de vidrio de 25ml a 308K a una presión de H₂ de 5bar; en estas condiciones no se empleó patrón interno para simplificar la purificación.

Los productos de reacción se separaron por cromatografía por columna usando silica gel (230-400 mesh, Scharlau) y una mezcla 40:60 de acetato de etilo y hexano para todas las nitronas; excepto en la reacción de nitrobenceno y 5-hidroxi metil furfural en la que se empleó una mezcla 70:30 de CHCl₃ y metanol. Fue imposible separar la nitrona del nitro terbutano y valeraldehído. Todos los productos obtenidos se caracterizaron por análisis de CG-MS, RMN y AE, comparando los datos con los previamente publicados en la bibliografía siempre que fuera posible.



Estado físico:

Color:

Morfología:

Análisis elemental

(teórico):

Análisis elemental (exp):

GC/MS (m/z intensidad

relativa):

¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz)

δ (ppm):

¹³C RMN (CDCl₃, 75 MHz)

δ (ppm):

Fórmula Empírica

Eluyente de

purificación:

Rendimiento %

C₁₂H₁₁NO₂

40:60 AcOEt:Hex

86 %

sólido

Marrón oscuro

escamas

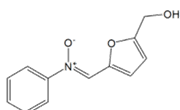
71.63% C, 5.51% H, 6.96% N, 15.9% O

70.4% C, 5.71% H, 7.01% N

201

8.08 (s, 1H, Ar-CH=N), 7.93 (d, J = 3.4 Hz, 1H, CH: furano), 7.50-7.40 (m, 3 H, ArH), 6.26 (d, J = 3.4 Hz, 1H, CH: furano), 2.38 (s, 3 H, CH₃)

155.67, 147.43, 146.40, 129.80, 129.28, 124.29, 121.07, 118.48, 109.58, 14.10



Estado físico:

Color:

Morfología:

Análisis elemental

(teórico):

Análisis elemental (exp):

GC/MS (m/z intensidad

relativa):

¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz)

δ (ppm):

¹³C RMN (CDCl₃, 75 MHz) δ

(ppm):

Fórmula Empírica

Eluyente de

purificación:

Rendimiento %

C₁₂H₁₁NO₃

70:30 CHCl₃:MeOH

76 %

sólido

Marrón claro

polvo

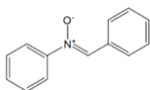
66.35% C, 5.10% H, 6.45% N, 22.1% O

65.53% C, 5.79% H, 6.08% N

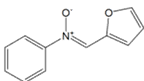
217

8.12 (s, 1H, Ar-CH=N), 7.91 (d, J = 3.4 Hz, 1H, CH: furano), 7.82-7.74 (m, 2H, ArH), 7.53-7.42 (m, 3H, ArH), 6.51 (d, J = 3.4 Hz, 1H, CH: furano), 4.47 (s, 2H, CH₂), 2.32 (s, 1H, OH)

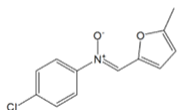
156.65, 147.45, 147.33, 130.18, 129.41, 124.41, 121.11, 117.68, 110.75, 57.75



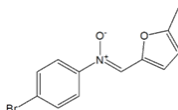
	Fórmula Empírica	C ₁₃ H ₁₁ NO
	Eluyente de purificación:	40:60 AcOEt:Hex
	Rendimiento %	87 %
Estado físico:	sólido	
Color:	blanco	
Morfología:	polvo	
Análisis elemental (teórico):	79.16% C, 5.62% H, 7.10% N	
Análisis elemental (exp):	78.62% C, 6.18% H, 6.72% N	
GC/MS (m/z intensidad relativa):	197	
¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm):	8.43-8.37 (m, 2H, ArH), 7.92 (s, 1H, Ar-CH=N), 7.82-7.74 (m, 2H, ArH), 7.53-7.43 (m, 6H, ArH)	
¹³C RMN (CDCl₃, 75 MHz) δ (ppm):	149.27, 134.76, 131.10, 130.78, 130.09, 129.32, 129.19, 128.81, 121.93	



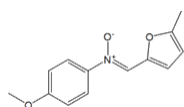
	Fórmula Empírica	C ₁₁ H ₉ NO ₂
	Eluyente de purificación:	40:60 AcOEt:Hex
	Rendimiento %	85 %
Estado físico:	sólido	
Color:	Beige claro	
Morfología:	polvo	
Análisis elemental (teórico):	70.58% C, 4.85% H, 7.48% N, 17.09% O	
Análisis elemental (exp):	70.45% C, 5.29% H, 7.47% N	
GC/MS (m/z intensidad relativa):	187	
¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm):	8.14 (s, 1H, Ar-CH=N), 8.00 (d, J = 3.2 Hz, 1H, CH: furano), 7.70-7.89 (m, 2H, ArH), 7.56 (d, J = 1.0 Hz, 1H, CH: furano), 7.40-7.50 (m, 3H, ArH), 6.62 (s, J = 1.5 Hz, 1H, CH: furano)	
¹³C RMN (CDCl₃, 75 MHz) δ(ppm):	147.61, 147.35, 144.70, 129.99, 129.23, 124.32, 121.09, 116.52, 112.75	



Estado físico:	sólido
Color:	Amarillo-naranja
Morfología:	Pequeñas agujas
Análisis elemental (teórico):	61.16% C, 4.28% H, 5.94% N, 15% Cl, 13.58% O
Análisis elemental (exp):	61.07% C, 4.74% H, 5.90% N
GC/MS (m/z intensidad relativa):	235
¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz) δ(ppm):	8.05 (s, 1H, Ar-CH=N), 7.93 (d, J = 3.4 Hz, 1H, CH: furano), 7.71-7.79 (d, 2H, ArH), 7.40-7.48 (m, 2H, ArH), 6.27 (d, J = 3.4 Hz, 1H, CH: furano), 2.39 (s, 3H, CH ₃)
¹³C RMN (CDCl₃, 75 MHz) δ (ppm):	156.09, 146.23, 145.81, 135.63, 129.43, 124.20, 122.31, 118.97, 109.75, 14.14



Estado físico:	sólido
Color:	Amarillo oscuro
Morfología:	Agujas pequeñas
Análisis elemental (teórico):	51.45% C, 3.60% H, 5.00% N, 28.5% Br, 11.4 % O
Análisis elemental (exp):	50.14% C, 3.86% H, 5.47% N
GC/MS (m/z intensidad relativa):	279
¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm):	8.05 (s, 1H, Ar-CH=N), 7.93 (d, J = 3.3 Hz, 1H, CH: furano), 7.62-7.72 (m, 2H, ArH), 7.52-7.62 (m, 2H, ArH), 6.26 (d, J = 3.3 Hz, 1H, CH: furano), 2.38 (s, 3H, CH ₃)
¹³C RMN (CDCl₃, 75 MHz) δ (ppm):	156.21, 146.16, 132.39, 131.76, 124.33, 123.68, 122.54, 119.17, 109.79, 14.14



Estado físico:

Color:

Morfología:

**Análisis elemental
(teórico):**

Análisis elemental:

**GC/MS (m/z intensidad
relativa):**

**¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz)
δ(ppm):**

**¹³C RMN (CDCl₃, 75
MHz) δ(ppm):**

Fórmula Empírica

Eluyente de

purificación:

Rendimiento %

C₁₃H₁₃NO₃

40:60 AcOEt:Hex

79 %

sólido

Anaranjado claro

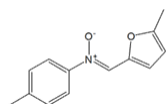
Ahuja pequeñas

67.52% C, 5.67% H, 6.06% N, 20.76% O

68.35% C, 6.13% H, 6.1% N

231

7.99 (s, 1H, Ar-CH=N), 7.87 (d, J = 3.3 Hz, 1H, CH:furano), 7.65-7.75 (m, 2H, ArH), 6.85-7.00 (m, 2H, ArH), 6.23 (d, J = 3.3 Hz, 1H, CH:furano), 3.83 (s, 3H, CH₃), 2.36 (s, 3H, CH₃)
160.54, 155.24, 146.46, 140.78, 123.37, 122.26, 117.87, 114.16, 109.42, 55.71, 14.04



Estado físico:

Color:

Morfología:

**Análisis elemental
(teórico):**

Análisis elemental (exp):

**GC/MS (m/z intensidad
relativa):**

**¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz)
δ (ppm):**

**¹³C RMN (CDCl₃, 75 MHz) δ
(ppm):**

Fórmula Empírica

Eluyente de

purificación:

Rendimiento %

C₁₃H₁₃NO₂

40:60 AcOEt:Hex

85 %

sólido

Anaranjado claro

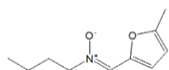
Ahuja pequeñas

72.5 % C, 6.09% H, 6.5% N, 14.87% O

72.3% C, 6.35% H, 6.47% N

215

8.03 (s, 1H, Ar-CH=N), 7.89 (d, J = 3.3 Hz, 1H, CH:furan), 7.62-7.70 (m, 2H, ArH), 7.19-7.26 (m, 2H, ArH), 6.23 (d, J = 3.2 Hz, 1H, CH:furan), 2.38 (s, 3H, CH₃), 2.35 (s, 3H, CH₃)
155.35, 146.41, 145.09, 139.94, 129.70, 123.71, 120.72, 118.10, 109.43, 21.17, 14.02



Estado físico:

Color:

Morfología:

**Análisis elemental
(teórico):**

Análisis elemental (exp)

**GC/MS (m/z intensidad
relativa):**

**¹H RMN (CDCl₃, 300
MHz) δ(ppm):**

**¹³C RMN (CDCl₃, 75 MHz) δ
(ppm):**

Fórmula Empírica C₁₂H₁₇NO₂
Eluyente de 40:60 AcOEt:Hex
purificación:
Rendimiento % 43 %

líquido

Anaranjado

aceite

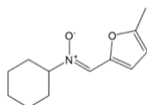
66.97% C, 9.71% H, 7.1% N, 16.22% O

64.88% C, 8.42% H, 7.39% N

181

7.65 (d, J = 3.3 Hz, 1H, CH: furan), 7.44 (s, 1H, Ar-CH=N), 6.14 (d, J = 2.7 Hz, 1H, CH: furan), 3.85 (t, J = 7.0 Hz, 2H, CH₂), 2.31 (s, 3H, CH₃), 1.98-1.86 (m, 2H, CH₂), 1.45-1.30 (m, 2H, CH₂), 0.94 (t, J = 7.4 Hz, 3H, CH₃)

154.10, 145.46, 125.32, 116.84, 108.91, 65.25, 29.71, 19.80, 13.86, 13.66



Estado físico:

Color:

Morfología:

**Análisis elemental
(teórico):**

Análisis elemental (exp)

GC/MS (m/z):

**¹H RMN (CDCl₃, 300 MHz)
δ(ppm):**

**¹³C RMN (CDCl₃, 75 MHz) δ
(ppm):**

Fórmula Empírica C₁₂H₁₇NO₂
Eluyente de 40:60 AcOEt:Hex
purificación:
Rendimiento % 24 %

sólido

Amarillo-naranja

Pequeñas agujas

69.54% C, 8.27% H, 6.76% N, 15.4% O

69.04% C, 8.39% H, 6.29% N

207

7.65 (d, J = 3.2 Hz, 1H, CH: furano), 7.49 (s, 1H, Ar-CH=N), 6.14 (d, J = 3.2 Hz, 1H, CH: furano), 2.31 (s, 3H, CH₃), 2.00-2.10 (m, 2H, CH₂: CidoC₆), 1.80-1.95 (m, 4H, CH₂: CidoC₆), 1.62-1.72 (m, 1H, CH₂: CidoC₆), 1.10-1.45 (m, 4H, CH₂: CidoC₆)

153.94, 145.75, 123.34, 116.69, 108.88, 73.84, 31.46, 25.18, 25.13, 14.12

Bibliografía

1. Martin, N., et al., *Nanocrystalline SSZ-39 zeolite as an efficient catalyst for the methanol-to-olefin (MTO) process*. Chemical Communications, 2016. **52**(36): p. 6072-6075.
2. Katayama, H., E. Abe, and K. Kaneko, *Synthesis of julolidines from anilines*. J. Heterocycl. Chem., 1982. **19**(4): p. 925-6.
3. Horvath, G.K., K. , *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 1983: p. 470.
4. Boer, J.H.D.L., B. C.; Linsen, B. G.; Broekhoff, J. C. P.; Heavel, A. v. and d. Osigna, *Journal of Colloid and Interface Science*. 1966. **21**: p. 405.
5. Martín, J.M.C., *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales*, ed. C.G. Eds.: M. Faraldos, CSIC. 2012.
6. Snyder, R.L., *X-Ray Diffraction*, ed. W.V.V. GmbH. 1999.
7. J. and J.F.P. Rius, C. Miravittles, *Caracterización de materiales: avances teóricos y experimentales de la metodología de la difracción*. 1992, Editorial CSIC.

Capítulo 7. Conclusiones Generales

A continuación se presentan las conclusiones generales derivadas de los resultados obtenidos durante la presente tesis doctoral:

- Se ha mostrado que los catalizadores de platino soportado permiten obtener excelentes rendimientos en la formación de compuestos con alto valor químico como nitronas, iminas, y/o aminas secundarias a partir de reactivos nitroaromáticos, aldehídos e H_2 .
- En catalizadores de Pt soportados sobre TiO_2 ha sido posible comprobar que la deposición de especies TiO_x en los cristales metálicos (decoración por reducción del catalizador a altas temperaturas) permiten desactivar determinados planos cristalográficos (terrazas) y generar un gran número de puntos de interfase Metal/Soporte, lo cual permite obtener altos grados de quimioselectividad.
- La decoración del Pt con TiO_x permite maximizar la quimio selectividad; sin embargo, la interfase Pt/ TiO_x también favorece una reducción total del nitrobenceno, con la consiguiente pérdida de selectividad a nitrona.

- Utilizando catalizadores de Pt soportado sobre γ -Al₂O₃ (soporte no activante), se ha demostrado que es posible aumentar la selectividad a nitrona reduciendo el tamaño de las nanopartículas metálicas.
- Se ha demostrado que, el catalizador Pt/C, evita la hidrogenación paralela del grupo carbonilo y permite la generación *in situ* de hidroxilamina (por hidrogenación parcial del grupo nitro), y la rápida reacción de este compuesto, evitando los problemas asociados al almacenamiento de hidroxilamina y reduciendo la cantidad de disolvente empleado y número de pasos del proceso.
- Los resultados catalíticos, de espectroscopía IR de CO adsorbido y microscopía de alta resolución indican que, para tamaños inferiores a 2 nm, los cristales de Pt sólo presentan en su superficie especies altamente insaturadas, sobre las cuales es posible reducir selectivamente grupos nitro en presencia de aldehídos con otras funcionalidades fácilmente reducibles.
- Mediante el diseño de un nuevo catalizador selectivo, Pt/C, ha sido posible producir una amplia diversidad de

nitronas aromáticas de una manera altamente eficiente, a través del empleo de reacciones tipo cascada de grupos nitroaromáticos con aldehídos e H_2 .

- A partir del conocimiento extraído con los catalizadores de platino ha sido posible diseñar nuevos materiales, basados en Ru y Pd, altamente activos y selectivos en el acoplamiento reductivo de grupos nitroaromáticos con aldehídos e H_2 .
- El empleo de un nanopartículas de Au soportadas en TiO_2 , permite obtener altas quimio selectividades a temperatura y presión moderadas, para el acoplamiento reductivo de nitroalcanos con aldehídos e H_2 .
- En el caso de la reacción entre un nitroalifático y un aldehído lineal; se ha mostrado que el empleo de Pt/C permite obtener elevada selectividad a la hidroxilamina secundaria; sin embargo, con Au/ TiO_2 la reacción se dirige a la formación de la nitrona alifática.
- Los catalizadores de oro y platino utilizados se pueden recuperar y regenerar fácilmente, manteniendo sus altos niveles de selectividad y actividad tras varias re-utilizaciones de los mismos.

- La incorporación de AgNO_3 , por el método de intercambio iónico, en las zeolitas SSZ-13, SSZ-39, ITQ-29, 5A y MOR permitió aumentar significativamente y por consiguiente la formación de complejos π entre la Ag y el C_2H_4 .
- Se encontraron diferencias en las capacidades de adsorción de trazas de etileno, entre las muestras Ag-zeolita preparadas. Siendo, Ag-SSZ13, Ag-MOR Ag-5A los adsorbentes que presentaron mejor capacidad de adsorción de etileno por centro metálico y metro cuadrado.
- Se estableció que, es muy probable que el empleo de zeolitas de poro pequeño y poro medio favorezcan la dispersión de las partículas de Ag^+ en la zeolita, lo que es muy importante para aumentar la formación de complejos π y consecuentemente mejorar la capacidad de adsorción de etileno.
- Se compró por UV-Vis y H_2 -TPR que el pretratamiento de 350°C en flujo de nitrógeno deja especies de Ag reducida en los canales de la zeolita.

Con formato: Párrafode lista, Con viñetas+ Nivel:1 + Alineación: 0.63 cm + Sangría: 1.27 cm

- Se encontraron diferencias en la estabilidad y cantidad de especies Ag^+ (Ag_2O) formadas de las muestras Ag-SSZ-13, Ag-SSZ-39, Ag-ITQ-29, Ag-5A y Ag-MOR. De entre estas muestras las que presentan mayor cantidad de especies Ag^+ son Ag-SSZ-13, Ag-5A y Ag-MOR; con lo que se pudo confirmar el papel determinante que tienen estas especies en la adsorción de trazas de etileno a baja temperatura.
- Se evaluó la estabilidad cíclica del mejor adsorbente, Ag-SSZ13. Después de seis ciclos sucesivos de adsorción-desorción de C_2H_4 , el adsorbente había disminuido aproximadamente un 30% de su capacidad para adsorber etileno.
- Se observó que la concentración de Ag empleada no representa un cambio significativo en el tamaño medio de las nanopartículas. Sin embargo, la capacidad de adsorción de C_2H_4 por átomo de Ag, disminuye conforme aumenta la cantidad de metal soportada. De entre las muestras estudiadas, la de 1% Ag-SSZ13 fue la que presentó una mayor actividad específica (por átomo de metal) en la adsorción de trazas de etileno a baja temperatura.

- Se evaluó el efecto que pudiera ejercer la presencia de otras moléculas, como H_2O y/o CO_2 en la capacidad de adsorción de trazas de C_2H_4 .
- Se demostró que la presencia de H_2O y/o CO_2 compiten con el C_2H_4 por los sitios activos. Sin embargo, en presencia de $\text{C}_2\text{H}_4\text{-CO}_2$ el adsorbedor de Ag-SSZ13 con 1% y 5% en peso mantienen una alta selectividad para adsorber C_2H_4 sobre el CO_2 , lo que en principio permitiría su empleo en aplicaciones hortícolas. Por otro lado, la presencia de agua en el sistema disminuye drásticamente la capacidad de adsorción de C_2H_4 del adsorbente, por lo que sería necesario instalar una unidad de secado del aire mediante un sistema de tamices moleculares, previamente a la unidad de adsorción de etileno.

